

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MOYA

Etude Thermodynamique et Cinétique du Comportement des lacunes de trempe dans l'Or

Soutenue le 26 Février 1973 devant la Commission d'Examen

MM. M. LAFFITTE

Président

J. FRIEDEL

Y. QUÉRÉ

J. CABANÉ

Examineurs

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gérard MOYA

Etude Thermodynamique et Cinétique du Comportement des lacunes de trempe dans l'Or

Soutenue le 26 Février 1973 devant la Commission d'Examen

MM. M. LAFFITTE

Président

J. FRIEDEL

Y. QUÉRÉ

J. CABANÉ

Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GAÏCHE MOYA



Etude Thermodynamique et Cinétique

du Comportement des lacunes de trempe dans l'Or

Soutenue le 28 Février 1972 devant la Commission d'Examen

Président

M. M. LARITTE

J. FRIEDEL

V. BOUAT

J. CABARET

Examinateurs

UNIVERSITE DE PROVENCE

U. E. R. SCIENTIFIQUES

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM.	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALÉ	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générale
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	A. JULG	Chimie théorique
Mme	S. TAXY	Géologie historique
M.	F. TESSIER	Géologie générale
Mme	M.L. FURNESTIN	Biologie animale
MM.	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAÏSSE	Mathématiques
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques

MM.	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides
MM.	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J. MANDELBROJT	Physique
	M. BIZOUARD	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
Mlle	R. CHANDEBOIS	Biologie animale
MM.	H. GUENOCHÉ	Mathématiques appliquées
	J. HENNEQUIN	Electronique
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie

MM.	C.	FEUGEAS	Chimie
	J.	CABANÉ	Chimie
	G.	RASIGNI	Physique
	S.	COMBET	Chimie
	R.	GARRON	Physique expérimentale
	M.	CADILHAC	Physique
	B.	WAEGELL	Chimie
	F.	HALBWACHS	Physique
Mlle	M.	PICHENOT	Biologie végétale
MM.	M.	GILLET	Physique
	L.	SARDA	Biochimie
	C.	ROMAN	Physiologie animale
	A.	GILLET	Mathématiques
	S.	MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H.	PATIN	Chimie
	J.	CRESP	Biologie animale
	M.	BENARROCHE	Physique
	H.	TACHOIRE	Chimie
	E.	VINCENT	Chimie
	L.	VICENTE	Biologie animale
	J.	MANUCEAU	Mathématiques
	R.	GUERMEUR	Physique
	M.	DELAAGE	Biochimie
Mlle	F.	CATZIGRAS	Géologie
Mme	M.	SIRUGUE	Physique
MM.	H.	MERDY	Physique
	L.	PUJOL	Chimie
	A.	LAVAGNE	Biologie végétale
	J.	GIUDICELLI	Biologie animale
	M.	FOUGEREAU	Biochimie
	G.	NOAT	Physiologie végétale
	R.	BOUDET	Mathématiques
	R.	STREIFF	Chimie

MM.	J.P. BELAÏCH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
Mme	S. DELACHE	Mathématiques
MM.	A. CASALOT	Chimie
	M. MOULINS	Biologie générale
	J. DETRAZ	Mathématiques
	R. PUJOL	Psycho-physiologie
	B. MARTINET	Mathématiques
	G. FARDOUX	Mathématiques
	D. BENLIAN	Chimie

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences de Marseille - Saint Jérôme.

Je tiens tout d'abord à remercier Mademoiselle L. LAGARDE, Professeur Honoraire, qui, en m'accordant sa confiance, m'a donné les moyens matériels de réaliser ce travail de recherche.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur J. CABANE, pour le temps qu'il a bien voulu me consacrer, lors de nombreuses et fructueuses discussions, qui m'ont été précieuses, en particulier lors de l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur Y. QUERE a suivi avec intérêt le déroulement de ce travail, me réservant toujours le meilleur accueil dans son laboratoire du C.E.N. de Fontenay - aux - roses. Je suis heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur J. FRIEDEL en acceptant de juger ce travail, et je l'en remercie très respectueusement.

Je tiens également à assurer de ma gratitude Monsieur le Professeur M. LAFFITTE, qui a bien voulu accepter la présidence de la Commission d'Examen.

Je ne saurais enfin oublier combien je suis redevable au regretté Professeur E. CALVET, qui, tout en assurant ma formation scientifique dans le domaine de la microcalorimétrie, avait su me communiquer son enthousiasme, lorsque, jeune chercheur, je travaillais sous sa direction à l'Institut de Microcalorimétrie et de Thermogénèse du C.N.R.S.

Ces remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas les laboratoires de Microscopie et Diffraction Electroniques et de Photoélectricité aux quels j'ai eu très souvent recours, ainsi que mes camarades du groupe "Défauts Ponctuels" pour l'aide matérielle ou morale dont ils m'ont plus d'une fois fait bénéficier.

SOMMAIRE

	Pages
I INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER : OBJET DE L'ETUDE	3
I - GENERALITES	5
I - 1 CREATION DES LACUNES ET METHODES D'ETUDE	5
I - 1 . 1 Lacunes à l'équilibre	
I - 1 . 2 Lacunes hors équilibre	
I - 2 TRAITEMENTS THERMIQUES DE GUERISON	7
II - SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS DANS L'OR	8
II - 1 ENERGIE ET ENTROPIE DE FORMATION DE LA MONOLACUNE	8
II - 2 ENERGIE DE MIGRATION - CINETIQUES DE REVENU	9
II - 2 . 1 Généralités	
II - 2 . 2 Elimination purement aléatoire sur des puits fixes -	
Energie effective de migration	
II - 2 . 3 Elimination sur des puits de taille variable	
II - 3 PARAMETRES D'AUTODIFFUSION	14
II - 4 DISCUSSION DES RESULTATS	14
III - ETUDE ENVISAGEE	15
DEUXIEME CHAPITRE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES, METHODES D'ETUDE	17
I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX TECHNIQUES DE MESURES	19
I - 1 MATERIAUX UTILISES - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS	
TRAITEMENTS THERMIQUES PRECEDANT LA TREMPE	19
I - 2 TREMPE	20
I - 2 -1 Dispositif de trempe	
I - 2 . 2 Mesure des vitesses de trempe	
I - 3 SYSTEME CALORIMETRIQUE	22
I - 3 . 1 Définition	
I - 3 . 2 Description de l'appareil	

I - 3 . 3	Appareillage annexe	
I - 3 . 4	Problèmes particuliers à l'emploi d'un microcalorimètre à grande sensibilité - Stabilité du zéro	
I - 4	PREPARATION ET OBSERVATION DES LAMES MINCES OBTENUES A PARTIR DES ECHANTILLONS TREMPES	27
II -	<u>ETUDE THEORIQUE DU SYSTEME CALORIMETRIQUE</u>	28
II - 1	ETUDE DES PHENOMENES LENTS	28
II - 1 . 1	Equation de Tian	
II - 1 . 2	Mesure d'une quantité de chaleur produite pendant un intervalle de temps dt	
II - 2	ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES	30
II - 2 . 1	Généralités	
II - 2 . 2	Equation de Tian généralisée	
III -	<u>APPLICATION : EXPLOITATION DES COURBES OBTENUES</u>	33
III - 1	INTRODUCTION DES ECHANTILLONS	33
III - 2	DEFINITION DE LA VARIABLE D'ETUDE	34
III - 3	EXPLOITATION PRATIQUE DES COURBES AINSI OBTENUES	36
III - 4	ETUDE CRITIQUE DE LA METHODE EMPLOYEE PAR RAPPORT AUX AUTRES METHODES CALORIMETRIQUES	36
IV -	<u>ETALONNAGE DES DIFFERENTS DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</u>	38
IV - 1	SYSTEME CALORIMETRIQUE	38
IV - 1.. 1	Généralités	
IV - 1 . 2	Cellules utilisées	
IV - 1 . 3	Mesure des p/g	
IV - 1 . 4	Mesure des constantes de temps	
IV - 2	ETALONNAGE DU DISPOSITIF DE TREMPE	45
TROISIEME CHAPITRE : INFLUENCE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES		47
I -	<u>FAITS EXPERIMENTAUX</u>	49
I - 1	ETUDE CALORIMETRIQUE	49
I - 1 . 1	Influence des températures	
I - 1 . 2	Influence de la pureté et de la vitesse de trempe	
I - 2	ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES AMAS FORMES	52
I - 3	CONDITIONS PARTICULIERES DE TREMPE	56
II	<u>DISCUSSION</u>	59
II - 1	EXPRESSION DE LA PROBABILITE POUR UNE LACUNE DE RESTER LIBRE APRES TREMPE	59

II - 2	ETUDE DE P EN FONCTION DE LA PURETE DES ECHANTILLONS ET DE LA VITESSE DE TREMPE REALISEE	62
II - 2 . 1	Cas de l'or pur (99,999 %)	
II - 2 . 2	Cas de l'or "impur" (99,9 %)	
II - 3	APPLICATION A LA DISCUSSION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX	66
II - 3 . 1	Evaluation de la densité N_d des dislocations	
II - 3 . 2	Evaluation de la concentration C_i en impuretés actives	
II - 3 . 3	Evaluation de P dans le cadre de nos manipulations	
II - 3 . 4	Discussion	
II - 4	CONCLUSION	70
QUATRIEME CHAPITRE : DETERMINATION DES PARAMETRES DE FORMATION E_{iv}^f ET S_{iv}^f CONCENTRATION LACUNAIRE APRES TREMPE		73
I -	<u>DETERMINATION DIRECTE DE E_{iv}^f ET S_{iv}^f PAR CALORIMETRIE</u>	75
I - 1	RESULTATS EXPERIMENTAUX	76
I - 2	PRECISION DES MESURES	78
II -	<u>DISCUSSION DES HYPOTHESES ADOPTEES LORS DU CALCUL DE E_{iv}^f ET S_{iv}^f</u>	80
II - 1	HYPOTHESE A : PROBLEMES INHERENTS A LA TREMPE	81
II - 1 . 1	Détermination des concentrations lacunaires dans le cas de vitesses de trempe infinies	
II - 1 . 2	Détermination des concentrations lacunaires après trempe dans le cas de vitesses de trempe finies	
II - 1 . 3	Discussion des résultats	
II - 2	HYPOTHESE B : PROBLEME DE L'ELIMINATION DES LACUNES	91
II - 2 . 1	Cas des températures de trempe peu élevées : $T_q < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$	
II - 2 . 2	Cas des températures de trempe supérieures à $700\text{ }^{\circ}\text{C}$	
II - 2 . 3	Discussion des résultats	
III -	<u>METHODE COUPLÉE CALORIMETRIE-MICROSCOPIE ELECTRONIQUE</u>	103
III - 1	APPLICATION A LA DETERMINATION DE S_{iv}^f CONCENTRATION AU POINT DE FUSION	103
III - 1 . 1	Calcul de S_{iv}^f	
III - 1 . 2	Concentration au point de fusion	
III - 2	APPLICATION A LA MESURE DES CONCENTRATIONS LACUNAIRES APRES TREMPE	105
III - 2 . 1	Expression de la concentration initiale réelle C_0	
III - 2 . 2	Influence de la pureté des échantillons sur la détermination de C_0	
III - 3	APPLICATION DE LA DETERMINATION DU RAPPORT C_T/C_0 A L'ETUDE DU PROCESSUS DE REVENU	108
III - 3 . 1	Cas où $C_T/C_0 < 1$	
III - 3 . 2	Cas où $C_T/C_0 > 1$	

III- 3 . 3	Influence de l'écrouissage	
III - 4	CONCLUSION	109
IV -	<u>ETUDE COMPAREE DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS</u>	110
IV - 1	CORRECTIONS A APPORTER DANS LE CAS D'UNE VITESSE FINIE	110
IV - 2	CORRECTIONS A APPORTER DANS LE CAS D'UNE VARIATION DES PARAMETRES DE FORMATION AVEC LA TEMPERATURE	112
IV - 3	EVALUATION DE L'ENERGIE DE LIAISON E_{2v}^b	114
IV - 3 . 1	Recherche d'une relation liant E_{1v}^f , S_{1v}^f et E_{2v}^b	
IV - 3 . 2	Evaluation de E_{2v}^b	
V -	<u>CONCLUSION</u>	116
CINQUIEME CHAPITRE : CINETIQUES D'ELIMINATION DES LACUNES DURANT LE REVENU		119
I -	<u>GENERALITES</u>	121
I - 1	ANALYSE THEORIQUE DU PHENOMENE D'ELIMINATION DES LACUNES SUR DES AMAS FORMES EN COURS DE REVENU	121
I - 1 . 1	Equations générales	
I - 1 . 2	Discussion	
I - 2	ANALYSE EXPERIMENTALE DES REVENUS ISOTHERMES	124
I - 2 . 1	Détermination de l'ordre du revenu	
I - 2 . 2	Détermination des énergies d'activation	
I - 3	DIVISION DES CINETIQUES DE REVENU EN FONCTION DES TYPES DE PUITS INTERVENANT LORS DU REVENU	128
I - 3 . 1	Rappels des résultats obtenus en microscopie électronique	
I - 3 . 2	Résultats obtenus en calorimétrie	
II -	<u>ELIMINATION DES LACUNES DE TREMPÉ SUR LES "BLACK DOTS"</u>	135
II - 1	ETUDE EXPERIMENTALE	135
II - 1 . 1	Analyse et Exploitation des courbes expérimentales	
II - 1 . 2	Détermination d'une loi expérimentale	
II - 2	ETUDE THEORIQUE ET INTERPRETATION	140
II - 2 . 1	Détermination de la loi régissant l'élimination des lacunes sur les "black dots"	
II - 2 . 1	Détermination de la nature des "black dots"	
II - 2 . 3	Conclusion	
III -	<u>ELIMINATION SUR LES TETRAEDRES</u>	147
III - 1	ETUDE EXPERIMENTALE	147
III - 1 . 1	Analyse et Exploitation des courbes expérimentales	
III - 1 . 2	Détermination d'une loi expérimentale	
III - 1 . 3	Analyse comparative des résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales conduisant à la formation de tétraèdres	

III - 2	ETUDE THEORIQUE	156
III - 2 . 1	Analyse générale du revenu	
III - 2 . 2	Etude de la nucléation	
III - 2 . 3	Etude de la seconde phase	
III - 2 . 4	Etude de la croissance	
III - 3	SYNTHESE DES RESULTATS	171
III - 3 . 1	Comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement	
III - 3 . 2	Discussion des résultats	
IV -	<u>CONCLUSION</u>	173
IV - 1	CRITIQUE DE L'ANALYSE UTILISEE	173
IV - 1 . 1	Du point de vue théorique	
IV - 1 . 2	Du point de vue expérimental	
IV - 2	COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS ET LES VALEURS DONNEES DANS LA LITTERATURE	175
IV - 2 . 1	Elimination sur les tétraèdres	
IV - 2 . 2	Elimination sur les "black dots"	
	CONCLUSIONS GENERALES	179
<i>ANNEXE 1 :</i>	<i>Schéma d'utilisation du programme d'exploitation des courbes</i>	183
<i>ANNEXE 2 :</i>	<i>Corrections des thermogrammes à l'aide de l'équation de Tian généralisée</i>	185
<i>ANNEXE 3 :</i>	<i>Différents mécanismes proposés pour la formation des tétraèdres de fautes d'empilement dans l'or</i>	189
	BIBLIOGRAPHIE	195

NOTATIONS UTILISEES

a	paramètre cristallin	ΔE_e	Energie emmagasinée pendant la trempe
b	distance interatomique	ΔE_t	Energie mesurée pendant le revenu
B	Vecteur de Burgers	$[\Delta E_t]$	Energie expérimentale mesurée durant le revenu pour un échantillon de pureté xN trempé avec la vitesse V
C_A	Concentration lacunaire engagée dans les amas	F(t)	Variable d'étude définie au III - 2 . 2 du CHAPITRE II
C_i	Concentration en impuretés	K_C	Constante de vitesse de la réaction
C_O	Concentration initiale après trempe (grandeur expérimentale)	L	Arête du tétraèdre considéré
C_m	Concentration lacunaire au point de fusion	l(t)	Arête du tétraèdre mesurée à l'instant t
C_s	Concentration en sites	N	Nombre de lacunes présentes dans un tétraèdre d'arête L
C_t	$\sum$ des C_{xv}	n_a	Nombre d'atomes par cm^3
C_t^o	$\sum$ des C_{xv}^o	N_A	densité des amas formés après revenu
$C(t)$	Concentration en lacunes libres à l'instant t	N_d	Densité en dislocations
C_T	Concentration lacunaire engagée dans les tétraèdres	N_s	Densité en sites
C_{xv}	Concentration en x-lacunes après trempe	P	Probabilité pour une lacune de rester libre pendant la trempe
C_{xv}^o	Concentration en x-lacunes à l'équilibre	q_0	quantité de chaleur libérée (grandeur théorique)
γ	Ordre de la réaction	q(t)	Quantité de chaleur encore emmagasinée au temps t (grandeur théorique)
D_{xv}	Coefficient de diffusion de la x-lacune	Q_0	Quantité de chaleur libérée (grandeur expérimentale)
$\delta(t)$	Débit thermique en fonction du temps	$Q'(t)$	Quantité de chaleur effectivement libérée au temps t (grandeur expérimentale)
E_{a1}	Energie d'activation	r_d	Rayon de la dislocation
$E(L)$	Contribution moyenne de la lacune à l'énergie d'un tétraèdre d'arête L	T_a	Température de revenu
$E_T(L)$	Energie d'un tétraèdre d'arête L		
E_{xv}^b	Energie de liaison de la x-lacune		
E_{xv}^f	Energie de formation de la x-lacune		

E_{xv}^m Energie de migration de la x-lacune

E_{eff}^m Énergie de migration efficace

ϵ Efficacité du puits considéré

T_q Température de trempe

U Energie d'activation liée au mécanisme de croissance des tétraèdres

V_q Vitesse de trempe

v_a Volume atomique

INTRODUCTION

Pour qu'un cristal soit "idéal", il faut que tous ses atomes soient placés sur des sites obéissant à une loi de périodicité stricte. Or, tout cristal "réel" présente une série d'irrégularités qui sont responsables d'un grand nombre de ses propriétés.

Les irrégularités pouvant apparaître dans un cristal "réel" sont regroupées en trois grandes catégories : défauts ponctuels (lacune, impureté, interstitiel ...), défauts linéaires (dislocations) et défauts planaires (joint de grains, faute d'empilement ...).

Alors que toutes les propriétés plastiques des métaux reposent sur l'existence des dislocations, la présence des défauts ponctuels intervient pour une grande part dans de nombreux phénomènes tels que le fluage, le frittage ou encore la diffusion. Il est certain que l'importance en métallurgie de ces propriétés justifie le grand intérêt porté à l'étude de ces défauts dans les métaux. Cependant il est à noter que la connaissance des défauts ponctuels, tant sur le plan théorique qu'expérimental, semble bien moins avancée que celle que l'on a des dislocations.

Ce travail a pour but l'étude des défauts lacunaires dans les métaux en examinant plus particulièrement le cas de l'or.

Dans une première partie nous rappellerons sommairement les travaux antérieurs en étudiant d'une manière plus précise le cas des lacunes obtenues par trempe, puis nous situerons notre étude par rapport à ces résultats. <CHAPITRE I >

L'analyse de ces données expérimentales disponibles nous amène à constater que la résistivité constitue la méthode la plus couramment employée dans l'étude de ces défauts. Nous avons voulu pour notre part développer une méthode microcalorimétrique capable de s'affranchir des limitations de la calorimétrie classique. <CHAPITRE II >

L'étude a tout d'abord été menée uniquement à l'aide d'un microcalorimètre. Par la suite, afin de pouvoir interpréter les cinétiques d'élimination, nous avons été conduits à doubler les mesures microcalorimétriques d'observations par microscopie électronique, ces deux études étant effectuées sur le même échantillon. L'utilisation de cette dernière technique nous a ainsi permis de préciser l'influence de certains facteurs tels que la pureté ou la vitesse de trempe sur la nature des amas formés après revenu. <CHAPITRE III >

Les premiers résultats quantitatifs porteront sur la détermination précise des énergies et des entropies de formation des lacunes dans l'or.

<CHAPITRE IV >

Puis nous étudierons les cinétiques d'agglomération relatives aux deux types d'amas obtenus après des trempes effectuées à haute température. En particulier nous nous intéresserons à l'ordre des réactions en vue d'interpréter les valeurs trouvées pour les énergies de migration.

Enfin, à partir des résultats obtenus, nous tenterons de donner une explication quantitative aux phénomènes aboutissant à l'apparition des "black dots" et des tétraèdres. <CHAPITRE V >

CHAPITRE PREMIER

OBJET DE L'ETUDE

Les principales théories relatives aux défauts ponctuels figurant dans de nombreux ouvrages spécialisés [1], nous nous bornerons dans ce chapitre à rappeler brièvement quelques généralités sur le mode de production, les méthodes d'observation et le mode de guérison de ces défauts. Nous établirons alors une synthèse des résultats obtenus dans le cas de l'or et nous définirons l'orientation de notre étude.

I - GENERALITES

Dans les cristaux en équilibre, on peut envisager la possibilité de défauts de réseau tels que des positions atomiques vacantes. On a alors une lacune.

L'étude des lacunes comporte généralement deux parties : la création de ces défauts et l'examen de leur élimination, lorsqu'on fait subir à l'échantillon un traitement thermique de guérison.

Ces différentes expériences ont pour but la connaissance des énergies de formation et de migration des lacunes ; ces paramètres permettant alors de décrire le comportement de ces défauts dans un cristal parfait.

I - 1 CREATION DES LACUNES ET METHODES D'ETUDE

La concentration de défauts lacunaires en équilibre thermodynamique avec le réseau est fonction de la température. C'est ainsi que la concentration en lacunes, qui est de l'ordre de 10^{-20} à la température ambiante, peut atteindre une valeur supérieure à 10^{-4} aux alentours du point de fusion. Il est certain que la présence dans le cristal d'une concentration en lacunes aussi forte que 10^{-4} va modifier ses propriétés physiques, ce qui permettra la détection et l'étude de ces défauts.

Les concentrations nécessaires à ces études seront obtenues soit à haute température, dans un état d'équilibre, soit à température moins élevée, dans un état d'équilibre métastable.

I - 1.1 Lacunes à l'équilibre

Comme on vient de le noter, la présence des lacunes à haute température modifie les propriétés physiques du cristal. Il en est ainsi de la chaleur spécifique du réseau, de la résistivité électrique ainsi que des paramètres cristallins. Les méthodes étudiant les variations de ces propriétés présentent de nombreuses limitations : leur mise en oeuvre est délicate, et elles sont d'une interprétation difficile car pour de telles températures s'ajoute à l'effet dû aux lacunes une contribution provenant des termes anharmoniques des vibrations

atomiques.

La méthode la plus satisfaisante dans ce domaine semble être la mesure simultanée des variations de paramètre et de longueur, ce qui permet d'atteindre la concentration en lacunes à l'équilibre. [2]

Remarquons enfin que ces expériences ne permettent pas d'obtenir de renseignements sur la migration des défauts. Elles ne peuvent donc constituer une technique complète d'étude.

1-1.2 Lacunes hors équilibre

Le problème a donc été d'obtenir à une température moins élevée, et permettant de ce fait un plus grand nombre de mesures physiques, une concentration en défauts ponctuels nettement supérieure à la concentration d'équilibre correspondante. Il suffira alors dans la plupart des cas de porter le métal à des températures situées aux alentours de l'ambiante pour pouvoir étudier la migration et l'élimination des lacunes.

Il existe plusieurs procédés permettant d'obtenir des lacunes à l'état métastable dans un métal.

● *TREMPE* : Dans un métal la mobilité des lacunes est suffisamment faible pour qu'un brusque refroidissement retienne la plus grande partie des lacunes présentes à l'équilibre ; elles seront alors dans un état métastable. Si la température à laquelle se trouvait le métal avant la trempe est assez élevée, la concentration en lacunes bloquées sera suffisante pour pouvoir être mise en évidence.

Les méthodes physiques d'étude sont nombreuses. La plus utilisée est sans conteste la résistivité. On note aussi quelques mesures de densité, de pouvoir thermoélectrique, de diffusion et d'énergie interne. Enfin, la microscopie électronique et la diffusion des rayons X aux petits angles apportent des renseignements sur les amas formés par agglomération des lacunes.

● *AUTRES PROCEDES* : Les autres moyens de création sont l'irradiation et l'écrouissage. Ces techniques doivent s'employer à basse température pour éviter une élimination trop rapide des défauts, mais leur principal inconvénient réside dans la non spécificité de ces défauts (lacunes, interstitiels, dislocations ...) qui rendent les interprétations délicates.

● *EN RESUME*, il semble bien que la trempe soit la meilleure technique de création de lacunes de par le fait qu'elle est la plus sélective quant au défaut créé. Nous verrons cependant par la suite qu'elle présente un certain

nombre d'inconvénients : en particulier les vitesses de trempe interviennent sur la nature des défauts lacunaires "gelés" et influent directement sur les cinétiques de revenu.

1-2 TRAITEMENTS THERMIQUES DE GUERISON

On distingue deux types de revenu : les revenus isochrones et les revenus isothermes.

● *DANS LES REVENUS ISOCHRONES*, l'échantillon est chauffé pendant des intervalles de temps égaux, à des températures successivement croissantes. De tels revenus servent à déterminer le domaine de température dans lesquels on peut observer la migration des lacunes.

● *LES REVENUS ISOTHERMES* sont alors effectués à une température sélectionnée grâce aux revenus isochrones; ainsi la propriété physique que l'on étudie, et dont la variation se trouve être liée à la migration des lacunes, pourra être mesurée dans les meilleures conditions. De l'étude de cette propriété on pourra théoriquement déduire l'ordre de la cinétique et l'énergie d'activation du revenu. Si l'ordre de la cinétique du revenu est tel que l'on puisse l'attribuer sans ambiguïté à la migration d'un seul défaut (lacune ou bilacune), l'énergie d'activation mesurée peut alors être identifiée à l'énergie de migration de ce défaut.

Par contre, si le revenu met en jeu la migration simultanée de plusieurs types de défauts lacunaires, on pourra relier théoriquement l'énergie d'activation obtenue aux énergies de migration et de liaison de ces différents défauts. Remarquons dès à présent que les énergies de liaison des défauts lacunaires sont des grandeurs très mal connues : l'énergie de liaison de la bilacune en particulier alimente depuis de nombreuses années une polémique toujours véhémente.

Enfin lorsqu'il y a migration des lacunes vers des puits, l'étude des cinétiques de revenu peut donner de précieux renseignements sur ces puits et sur leur concentration; il est certain que sur ce dernier point une telle étude peut être complétée d'une manière satisfaisante par des observations directes en microscopie électronique.

II - SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS DANS L'OR

Si à l'heure actuelle les paramètres régissant la formation des monolacunes commencent à être connus de façon assez précise, nous verrons que les paramètres régissant la migration des défauts trempés ainsi que les cinétiques qui s'y rattachent sont bien moins établis

II-1 ENERGIE ET ENTROPIE DE FORMATION DE LA MONOLACUNE

Il existe de nombreuses compilations [3] se rapportant aux valeurs expérimentales des énergies de formation E^f des lacunes dans l'or. Nous rappellerons pour mémoire que la valeur la plus couramment admise était jusqu'à présent 0,98 eV avec pour bornes extrêmes 0,82 et 1,02 eV. Ces valeurs sont obtenues la plupart du temps à partir de mesures de résistivité après trempe.

Il existe cependant quelques autres méthodes précises opérant à l'équilibre thermodynamique : la mesure de variation de longueur et de paramètre cristallin [2] donne $E^f = 0,94$ eV ; la mesure des variations de ΔC_p , conduit quant à elle à la valeur $E^f = 1,0$ eV [4].

A coté de ces différentes méthodes, on trouve deux déterminations calorimétriques après trempe donnant respectivement pour E^f : 0,97 eV [5] et 0,83 eV [6].

La détermination expérimentale directe des entropies de formation S^f est plus délicate; elle peut s'obtenir par exemple à partir des mesures de ΔC_p : $S^f = 3,15k$ ou encore à partir des énergies emmagasinées : $S^f = 0,7k$ [5] et $S^f = 0,95k$ [6].

La connaissance des E^f et S^f permet de calculer la concentration en lacunes pour une température donnée. Ainsi dans le cas de la température du point de fusion T_m , les résultats cités précédemment conduisent aux concentrations suivantes : $C_m = 0,07\%$ [2], $C_m = 0,4\%$ [4], $C_m = 0,045\%$ [5], $C_m = 0,21\%$ [6]. L'éparpillement de ces valeurs traduit clairement la difficulté de ce genre de mesures.

II-2 ENERGIE DE MIGRATION - CINETIQUES DE REVENU

II-2.1 Généralités

Ce n'est pas, en général, le saut élémentaire d'une lacune que l'on observe expérimentalement mais l'élimination de celle-ci sur un puits après un grand nombre de sauts. Une telle constatation suffit à expliquer la complexité du problème : on conçoit aisément que les résultats soient différents selon que la lacune effectue ou non la totalité de son trajet sous forme de monolacune. En effet, lorsque les conditions de concentration lui permettent de rencontrer en chemin d'autres monolacunes, elles formeront des bilacunes ou même des trilacunes. Ces bilacunes et ces trilacunes pourront à leur tour se déplacer à condition que leurs énergies de migration soient assez faibles [1]. A partir de la quadrilacune, il semble bien que ces multilacunes deviennent immobiles et servent de puits aux lacunes encore mobiles.

Il n'est alors pas exclu qu'il puisse exister une force d'interaction entre ces amas en formation et la lacune qui migre. Au cours du revenu de tels amas joueraient alors le rôle de puits de taille variable. De la même manière, le problème de la migration se compliquera si l'on doit tenir compte des forces d'interaction introduites par d'autres types de défauts. Si l'élimination se produit par exemple en présence d'une forte densité de dislocations, il est établi [7] que la lacune subit alors sur tout son trajet l'effet d'un potentiel d'interaction dislocation-lacune qui modifie notablement l'équation de diffusion des lacunes.

En résumé, on doit donc distinguer, parmi les différents résultats expérimentaux ceux qui sont obtenus dans l'optique d'une élimination purement aléatoire se produisant sur des puits fixes et ceux qui font intervenir une élimination plus complexe.

Pour étudier l'énergie de migration des monolacunes, on a donc intérêt à travailler sur de faibles concentrations ; mais on se heurte alors aux difficultés inhérentes à la mesure de très petites variations des propriétés physiques servant de variables d'étude. Aussi la majorité des travaux portent-ils sur des gammes de concentrations plus élevées pour lesquelles, nous l'avons vu, l'interprétation n'est pas très aisée.

11-2.2 Elimination purement aléatoire sur des puits fixes

Energie effective de migration .

● A TRES FAIBLE CONCENTRATION, on peut négliger le nombre de rencontres lacune-lacune. L'élimination se produit lorsque la monolacune rencontre un puits fixe (surface, joint de grains ou dislocation). La cinétique du revenu est théoriquement d'ordre 1 et l'énergie d'activation mesurée doit correspondre à l'énergie de migration de la monolacune. Les valeurs expérimentales, correspondant à des mesures effectuées par résistivité, sont comprises entre $E_{1v}^m = 0,82$ eV et $E_{1v}^m = 0,87$ eV [3].

Récemment certains auteurs ont montré que l'énergie d'activation mesurée dans ces conditions de concentration n'était pas toujours identifiable à E_{1v}^m [8]. En effet les expériences aboutissant à une cinétique d'ordre 1, donc conforme à la théorie, correspondent à une énergie de 0,71 eV que l'on peut difficilement confondre avec l'énergie de migration de la monolacune. Par contre ces auteurs, pour certaines vitesses de trempe, obtiennent des énergies de 0,90 eV qu'ils identifient à E_{1v}^m mais dans ce cas les cinétiques sont d'ordre 2.

● POUR DES CONCENTRATIONS PLUS ELEVEES, il devient nécessaire de tenir compte de la possibilité qu'ont les lacunes de former des bilacunes, ces bilacunes pouvant à leur tour s'éliminer sur les puits fixes de l'échantillon. L'analyse correspondante n'est pas simple : elle conduit à un système d'équations différentielles qui nécessitent pour être résolues un certain nombre d'approximations [9].

La cinétique du revenu est en outre fonction de la température à laquelle s'effectue ce revenu : pour des températures de revenu s'étendant de l'ambiante à 60°C environ, dans le cadre des approximations faites, on devrait obtenir une cinétique d'ordre 2; l'énergie d'activation correspond alors à l'énergie de migration de la monolacune [9]. Pour des températures de revenu supérieures à 60°C la solution analytique du système d'équations différentielles n'a plus de forme simple. L'ordre des revenus est difficile à prévoir et l'énergie d'activation mesurée difficilement exploitable.

● EN FAIT, l'analyse précédente s'est révélée trop compliquée pour être utilisée de façon pratique. On a préféré introduire le concept de "coefficient de diffusion effectif" dès que l'on se trouve en présence de la migration simultanée des mono et des bilacunes [10], [11]. Le coefficient de diffusion effectif n'est alors ni celui de la lacune ni celui de la bilacune, il s'exprime en fonction des énergies de migration de la monolacune E_{1v}^m et de la bilacune E_{2v}^m ,

et souvent de l'énergie de liaison de la bilacune E_{2v}^b . L'énergie d'activation mesurée sera donc identifiée généralement à une énergie de migration effective E_{eff}^m .

□ Remarque : Certains résultats expérimentaux font apparaître une dépendance de E_{eff}^m avec les conditions expérimentales ou avec la concentration lacunaire; d'autres au contraire tendent à donner pour E_{eff}^m une valeur constante .

→ E_{eff}^m constante : Certains auteurs donnent pour E_{eff}^m la valeur 0,71 eV et ce quel que soient la pureté, la concentration lacunaire ou la température du revenu. Ainsi YTTERRHUS et BALLUFFI [12] trouvent cette valeur pour un intervalle de concentration de 10^{-5} à 7.10^{-5} . Plus tard, BALLUFFI et Al. confirment ce résultat [13] pour une gamme étendue de température de revenu (de 40°C à 100°C), puis SIEGEL [14] pour des températures de trempe variant de 700 à 900°C. Ces auteurs identifient E_{eff}^m à l'énergie de migration de la bilacune. Or pour que les bilacunes puissent exister en concentration appréciable pour des concentrations aussi faibles que 10^{-5} il faudrait que E_{2v}^b soit de l'ordre de 0,4 eV.

→ E_{eff}^m variable : D'autres auteurs au contraire ont observé pour E_{eff}^m des variations en fonction de la concentration, de la pureté des échantillon, de la température du revenu ou encore des vitesses de trempe. DE JONG et KOEHLER [15] rapportent les premiers la variation de E_{eff}^m de 0,55 à 0,69 eV lorsque la concentration lacunaire diminue (pour une température de revenu de 30°C). Pour deux gammes de concentration (4.10^{-6} , 2.10^{-5}) et (6.10^{-5}) KINO et KOEHLER notent pour E_{eff}^m les deux valeurs 0,90 et 0,78 eV [16]. SHARMA et Al [17] constatent quant à eux une augmentation des E_{eff}^m liée à un accroissement de la pureté des échantillons. LEE et KOEHLER [18] établissent que, pour des vitesses de trempe élevées, on peut obtenir dans le cas de l'or très pur une énergie d'activation de 0,90 eV pour un intervalle de concentration de 2 à 4.10^{-5} . SHARMA et KOEHLER auraient obtenu 0,90 ou 0,71 eV en faisant varier la vitesse de trempe de 50000 à environ 20000°C/sec [8].

Notons enfin que CHIK [19], en considérant les trilacunes comme mobiles ($E_{2v}^m < E_{3v}^m < E_{1v}^m$) montre que E_{eff}^m est variable et présente un palier constant et égal à 0,71 eV pour une gamme de concentrations centrée autour de 10^{-5} . □

● **CONCLUSION** : Il faut remarquer que les déterminations de E_{eff}^m se font généralement par la méthode des changements de pente qui ne peut donner de résultats très précis. Une nouvelle méthode [20] de mesure d'énergie d'activation instantanée avance 0,52 eV pour E_{2v}^m . Quoiqu'il en soit, compte tenu de l'erreur expérimentale affectant la détermination des E_{eff}^m , on ne doit pas trop

espérer d'interprétations exactes à partir de ces valeurs. C'est pourquoi il peut sembler préférable de tenter d'élucider le processus de revenu pour les températures élevées, en vue de tirer un certain nombre d'informations à partir de la description des phénomènes de nucléation et de croissance des amas formés.

II - 2.3 Elimination sur des puits de taille variable

Pour des températures de trempe égales ou supérieures à 800°C, les revenus isochrones ne présentent plus un stade mais deux stades de restauration.

Il semble aujourd'hui bien établi que le premier stade peut être attribué à la migration et l'élimination des lacunes, des bilacunes et peut-être des trilacunes sous forme d'amas, alors que le second centré vers 600°C peut être relié à la disparition de ces amas.

Les revenus obtenus par résistivité sont complexes, ils laissent apparaître en particulier au début des courbes un "temps mort" donnant à leur représentation graphique une allure en "S" caractéristique. Pour expliquer ce fait expérimental KIMURA, MADDIN et WILSDORF, les premiers [21], introduisirent le concept de puits de taille variable. Leur analyse fut reprise par DE JONG et KOEHLER [22] et complétée par quelques études théoriques [23]. De ces deux analyses allaient naître une controverse au sujet de l'énergie de liaison de la bilacune E_{2v}^b . Nous aurons l'occasion d'y revenir plus en détail au § II-4.

On peut penser qu'une telle élimination comporte deux stades : la nucléation correspondant à la formation des amas et la croissance de ces amas.

● NUCLEATION

■ Métal très pur : Nucléation homogène.

Dans leurs études résistimétriques KIMURA, MADDIN et KUHLMANN-WILDSORF [21] traitèrent ces puits comme des boucles de dislocation. Par la suite, des observations de microscopie électronique ayant montré que les amas formés étaient dans le cas de l'or des tétraèdres, le travail précédent fut complété [24]. On aura ainsi une suite de mesures expérimentales destinées à établir, en particulier à l'aide de la microscopie électronique, que les noyaux étaient formés durant ou aussitôt après la trempe [25], [26], [27]; dans ce premier stade du revenu, qui correspond à la nucléation, l'ordre est trouvé égal à 1 et l'énergie d'activation encore mal connue varie entre 0,28 eV [28] et 1 eV [29].

Une autre analyse importante fut développée plus tard par DE JONG et KOEHLER [22]. Ces auteurs supposaient que les noyaux servant à la formation des tétraèdres étaient des quadrilacunes formées par la migration d'une monolacune rencon-

trant une trilacune immobile. Le principal défaut de ce modèle réside dans le fait que si un tel processus de nucléation avait lieu, il s'étendrait sur la moitié du temps nécessaire au revenu complet ce qui se trouve en désaccord avec les différents résultats obtenus par microscopie électronique [27], [28], [29], [30].

Le travail de DE JONG et KOEHLER fut repris par CHIK [23] qui suppose que les noyaux stables sont les hexalacunes qui peuvent être formées à partir de collisions où interviennent les mono, bi et aussi les trilacunes qui sont considérées comme mobiles. L'ordre des cinétiques est alors égal à 1 [30] ce qui confirme des résultats établis par ailleurs [27], [28].

Récemment des manipulations de microscopie électronique faites dans le but de déterminer l'énergie d'activation de ce processus de nucléation ont conduit à une valeur de 0,29 eV associée à une cinétique d'ordre 1 [31].

■ métal "moins" pur : Nucléation hétérogène .

Les résultats rapportés précédemment s'appuyaient sur l'hypothèse d'une nucléation homogène; plusieurs études expérimentales ont tenté d'établir au moyen de la microscopie électronique que les noyaux pouvaient être formés sur des sites préférentiels tels que des atomes d'impureté.

En général, on pouvait faire varier la densité des tétraèdres formés en changeant d'atmosphère lors des traitements précédant la trempe. C'est ainsi que plusieurs auteurs ont mis en évidence qu'un recuit en atmosphère oxydante devait purifier l'échantillon d'or [32], [12], [14], ce qui se traduisait par une diminution de la densité des tétraèdres formés.

Certains ont tenté d'établir que la nature des noyaux pouvait être différente suivant que les échantillons avaient subi ou non un pré-chauffage en atmosphère oxydante [33], [34].

Un grand nombre de manipulations semble encore nécessaire pour clarifier certains désaccords entre ces résultats. Dans une nucléation hétérogène, le problème important est la mise en évidence du type d'impuretés possédant avec les lacunes des interactions assez fortes pour causer ce genre de nucléation. La difficulté provient du fait qu'il suffit d'une concentration très faible ($\approx 10^{-7}$) de cette impureté "spécifique" pour obtenir le mécanisme envisagé ; il est évident, qu'actuellement nos méthodes de dosage sont trop peu précises pour pouvoir être d'un quelconque secours.

Quelques manipulations ont cependant été effectuées en dopant la matrice d'or avec des impuretés de différentes natures. Les résultats sont souvent en désaccord suivant les concentrations en impureté considérées, il semble malgré

tout que les impuretés monovalentes (cuivre, argent) n'auraient pas d'influence [27], [35] alors que les impuretés divalentes telles que le cadmium et le magnésium affecteraient la densité des tétraèdres formés [29], [35].

● CROISSANCE

Le premier modèle de SILCOX et HIRSCH [36] expliquait la formation des tétraèdres par dissociation des boucles de Franck (cf. ANNEXE 3). Ce modèle a été complété par CZJZEK [37] et par CLAREBROUGH [38] mais certaines constatations expérimentales (taille des tétraèdres, rôle des lacunes ...) semblent devoir imposer un modèle de croissance continue des tétraèdres par absorption des lacunes [22]. La controverse subsiste cependant lorsqu'il s'agit de savoir si la croissance s'effectue à partir des coins ou des arêtes de ces tétraèdres.

II-3 PARAMETRES D' AUTODIFFUSION

L'énergie d'autodiffusion Q est la somme des énergies de migration et de formation du défaut qui migre. La détermination expérimentale de ce paramètre est donc intéressant de par la possibilité qu'il offre de vérifier E^m ou E^f . Les valeurs expérimentales ont été récemment recensées et interprétées [39] ; elles sont comprises entre 2,3 et 1,71 eV.

II-4 DISCUSSION DES RESULTATS

De la synthèse des résultats, exposée au paragraphe précédent, on peut conclure que deux écoles restent en contradiction.

■ Le premier groupe, partisan d'une forte énergie de liaison ($E_{2v}^b = 0,3-0,4\text{eV}$) s'appuie sur les constatations suivantes :

→ l'agglomération des lacunes conduisant au noyau se produit très rapidement (ce qui impose une concentration importante en bilacunes) [12], [13].

→ l'énergie d'activation $E_{\text{eff}}^m = 0,71\text{ eV}$ est constante sur une gamme étendue de concentration en lacunes trempées, et ce pour des conditions expérimentales diverses ; cette énergie E_{eff}^m étant identifiée à E_{2v}^m jusqu'à des concentrations de 10^{-5} .

→ Par ailleurs, ces auteurs reprochent au modèle de DE JONG et KOEHLER (dans lequel E_{2v}^b est pris égal à 0,1 eV) de ne pas tenir compte du phénomène de nucléation hétérogène souvent constaté même dans les métaux purs.

■ D'un autre côté, un second groupe avance des interprétations différentes en partant de l'hypothèse d'une faible énergie de liaison ($E_{2v}^b \approx 0,1$ eV) :

→ ils ont établi des modèles détaillés pour la nucléation et la croissance des tétraèdres [22], [23].

→ ils constatent la dépendance de E_{eff}^m avec la concentration [15].

En effet, pour eux, le phénomène 0,71 eV peut être expliqué par un palier de la courbe de variation de E_{eff}^m avec la concentration [19].

→ quant aux modèles proposés pour la nucléation, ils estiment qu'ils peuvent être adaptés au cas de la nucléation hétérogène [40].

→ enfin, une étude critique ayant comme bases des résultats d'autodiffusion et des expériences à l'équilibre vient étayer ces arguments en faveur d'une faible énergie de liaison. [39].

Notons cependant que la récente interprétation faite par KOEHLER [18] de ses résultats, remet en cause l'appartenance de cet auteur à ce dernier groupe.

III - ETUDE ENVISAGEE

L'examen attentif de ces résultats révèle, qu'en dépit du nombre d'études effectuées, un certain nombre de points demeurent inexpliqués ou mal expliqués.

Nous avons donc envisagé une étude principalement axée sur l'agglomération et la croissance des amas. En effet, aucune étude détaillée n'a été effectuée sur l'ensemble du processus de revenu. C'est ainsi que deux méthodes différentes ont toujours été employées selon que l'on déterminait l'énergie d'activation relative à la phase nucléation ou celle relative à la croissance : la nucléation, étudiée en général par microscopie électronique a conduit à des résultats assez dispersés : 1 eV [28], 0,7 eV [27] et 0,28 eV [29], ce qui ne permet pas de déterminer à coup sûr le défaut qui migre durant ce stade du revenu. La croissance, étudiée surtout par résistivité électrique donne des résultats qui n'ont pas résolu le problème des E_{eff}^m .

Pour toutes ces raisons il nous a semblé important de développer une nouvelle technique permettant de suivre en continu le processus de revenu dans sa totalité. Nos manipulations avaient pour but de permettre la détermination de l'énergie d'activation et de l'ordre des phénomènes contrôlant la nucléation

puis la croissance des amas formés après trempe ; l'étude des cinétiques devant nous renseigner par ailleurs sur l'exactitude des modèles proposés pour la croissance des tétraèdres, et nous permettre une détermination directe des énergies de migration à partir des isothermes. De plus, la possibilité de suivre en continu l'élimination des lacunes était susceptible de nous apporter des renseignements sur des paramètres mal connus tels que l'efficacité des tétraèdres [14]. Enfin il nous a semblé intéressant d'examiner la cinétique de formation des "black dots", autre type d'amas encore assez peu étudiés, que l'on retrouve dans une gamme de pureté assez étendue.

L'orientation générale de ce travail fixée, il nous restait à choisir la propriété physique à étudier : nous avons alors pensé à l'énergie emmagasinée après trempe. La mesure peu courante de cette propriété physique a été effectuée dans le cas de l'or par DE SORBO [5]. Elle a conduit à une détermination approchée de E_{iv}^f (cf. *CHAPITRE II* - § 1-1) ; la précision de la méthode interdisait toute étude cinétique et avait permis une évaluation de E_{eff}^m égale à 0,73 eV pour des températures de trempe voisines de 920°C. Le calorimètre employé était un calorimètre adiabatique.

Pour effectuer nos mesures nous avons quant à nous utilisé un microcalorimètre différentiel de TIAN-CALVET. Ce microcalorimètre à conduction permet l'enregistrement en continu de phénomènes peu exothermiques s'étendant sur plusieurs dizaines d'heures, ce qui évite des extrapolations toujours hasardeuses.

D'autre part, il s'est avéré indispensable, notamment dans le cas d'échantillons "impurs" de coupler nos expériences calorimétriques d'observations par microscopie électronique en vue de l'interprétation des cinétiques. En effet, pour être vraiment comparables, ces deux types d'étude doivent être menées sur un seul et même échantillon : nous verrons dans le *CHAPITRE III* l'importance primordiale de certaines conditions expérimentales, ce qui peut expliquer la diversité des résultats obtenus dans la littérature pour des expériences à première vue comparables.

DEUXIEME CHAPITRE

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

METHODES D'ETUDE

Il s'agissait de tremper des échantillons massifs d'or, puis de les introduire dans un calorimètre de TIAN-CALVET pour mesurer la chaleur dégagée lors de l'élimination des lacunes gelées par la trempe.

L'observation des lames minces obtenues à partir des échantillons ainsi revenus devait servir à l'identification des amas formés.

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

TECHNIQUES DE MESURES

I-1 MATERIAUX UTILISES - MISE EN FORME DES ECHANTILLONS

TRAITEMENTS THERMIQUES PRECEDANT LA TREMPÉ

Nous avons utilisé des échantillons d'or de deux puretés différentes. D'une part de l'or Johnson-Matthey "spectrographiquement pur" à 99,999% et d'autre part de l'or "commercial" à 99,99% fourni par le Comptoir Lyon-Alemand. Notre étude a nécessité deux lots d'or Johnson-Matthey dont les teneurs en impuretés étaient légèrement différentes. Ces échantillons sont livrés avec leur fiche d'analyse, l'or commercial a été dosé par ailleurs *. Les différentes impuretés métalliques de ces différents échantillons figurent dans le TABLEAU 1. Nous noterons pour l'or 4N une pureté légèrement moins élevée que celle attendue, si l'on tient compte des impuretés non métalliques présentes aux cotés des impuretés figurant dans le TABLEAU II-1

TABLEAU II-1
TAUX EN IMPURETES DES DIFFERENTS ECHANTILLONS UTILISES

PURETE NOMINALE	IMPURETES METALLIQUES en 10 ⁻⁴ at. %										
	Ag	Cu	Zn	Ca	Mg	Mn	Si	Pd	Fe	Ni	Ir
OR (99,9 %) (Or 4N)	100	50	0,2	30	3	1	3	4	20	5	2
OR (99,999 %) (Or 5N)	5,5	3<			8<			1,8<	7	[1° lot]	
	1,8<	3<			8<		7<		3,5<	[2° lot]	

* Nous remercions le Service de Physique du Solide du C.E.N de GRENOBLE qui a bien voulu effectuer le dosage

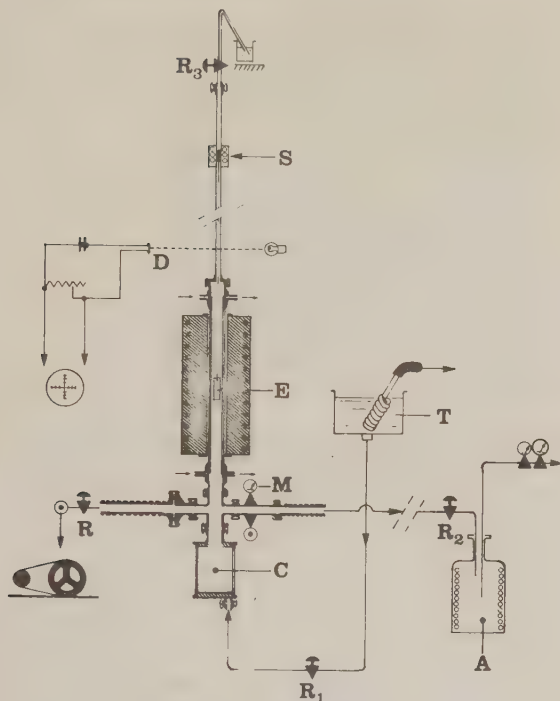
Le choix de la forme des échantillons nous a posé quelques problèmes : d'une part l'efficacité de la trempe, liée à la vitesse de trempe, exigeait une épaisseur faible ; mais on ne pouvait d'un autre côté travailler sur des échantillons trop fins car, outre les contraintes de trempe qui deviennent alors importantes, le phénomène exothermique dû à la disparition des lacunes devient trop faible pour être mesuré avec précision. Il fallait donc avoir une masse maximale de métal compatible avec une vitesse de trempe acceptable. Une étude expérimentale [41] a montré l'importance du rapport surface-volume sur les courbes de refroidissement ; il est évident que pour un même rapport surface-volume on aura une masse plus importante dans une plaque que dans un cylindre. La forme était trouvée, restaient les dimensions. Elles nous ont été imposées d'une part par la longueur de la zone stable du four (4,5cm) et d'autre part par le diamètre de la cellule laboratoire du calorimètre où se déroulera le revenu (2cm environ). Nous adopterons au cours de notre étude deux épaisseurs différentes (0,8 et 0,5 mm) qui correspondront à deux vitesses de trempe distinctes.

Les plaquettes obtenues sont polies mécaniquement puis rincées à l'acide nitrique puis à l'eau régale avant de subir durant 12 heures un recuit à 1000°C sous vide secondaire suivi d'un lent refroidissement. Le but de ce traitement thermique est d'éliminer l'écrouissage introduit dans l'échantillon par le laminage et les diverses opérations préliminaires. Il sert donc à stabiliser le réseau.

1-2 TREMPE

1-2.1 Dispositif de trempe (FIGURE 1)

Les échantillons **E** sont maintenus au centre de la zone de température constante d'un four vertical par l'intermédiaire d'un fil de quartz de quelques centièmes de mm de diamètre solidaire d'une ferrite placée dans le champ d'un solénoïde **S**. Le liquide de trempe est contenu dans une cuve **T** dans laquelle se trouve immergé le thermoplongeur d'un réfrigérant. L'ouverture du robinet **R1** permet le remplissage de la cuve de trempe **C**. Le liquide adopté est une saumure (à 10% en poids) que l'on maintient à -10°C : cette saumure permet, en supprimant la couche de caléfaction, de réaliser des trempes deux fois plus rapides que dans l'eau [41]. L'appareil de trempe est étanche ce qui offre la possibilité d'opérer sous vide ou sous différentes atmosphères. Le gaz le plus couramment utilisé est l'argon **U**. Avant de remplir l'appareil, la fermeture des robinets **R1, R2, R3** et l'ouverture de **R** permet de faire le vide. L'ouverture de **R2**, une fois iso-



- A Purification d'Argon
- C Cuve de Trempe
- D Diode
- E Echantillon
- M Manomètre
- R, R₁, R₂, R₃ Robinets d'étanchéité du système
- S Solénoïde
- T Liquide de Trempe

FIGURE 1 : DISPOSITIF DE TREMPE

lé le circuit de vide, permet l'admission de l'argon purifié par son passage dans un four au magnésium A. On pourra ainsi purger l'appareil avant d'établir un courant gazeux de barbotage en ouvrant le robinet R₃ et travailler sous une certaine pression contrôlée par le manomètre M. Pour tremper l'échantillon il suffira de couper l'alimentation du solénoïde une fois remplie la cuve C. Après trempe la plaquette est récupérée, lavée dans de l'alcool puis de l'éther à -5°C avant d'être séchée puis introduite dans la cellule laboratoire du calorimètre.

1 - 2 . 2 Mesure des vitesses de trempe

Lorsque l'on veut déterminer les vitesses de trempe, le fil de suspension en quartz est remplacé par un thermocouple en chromel-alumel dont les fils doivent être très fins ($\phi=7/100$ mm) pour réduire au maximum les fuites thermiques. Pour les échantillons de 0,5 mm d'épaisseur les fils ont été soudés de part et d'autre de la plaquette par point ou par ultra-sons. Pour les échantillons plus épais (0,8 mm) nous avons soudé les deux fils à l'intérieur par bombardement électronique*.

* Nous remercions le Laboratoire de Photoélectricité et en particulier Monsieur FLORET, qui a bien voulu mettre à notre disposition un canon à électrons pour effectuer ces soudures.

La ferrite, dans sa chute, coupe un faisceau lumineux éclairant une microphotodiode **D**. Le signal obtenu déclenche le balayage d'un oscilloscope qui enregistre alors à l'aide d'une caméra la courbe de refroidissement.

1-3 SYSTEME CALORIMETRIQUE

1-3.1 Définition

Pour situer le microcalorimètre de TIAN-CALVET parmi les différents types de calorimètres existant, il est pratique de faire intervenir comme critère caractéristique la conductibilité thermique p du milieu séparant l'enceinte interne de l'enceinte externe des appareils calorimétriques. Ainsi pour les calorimètres adiabatiques, p est nul ou très faible : les deux enceintes sont séparées par un isolant thermique. Au contraire, dans le cas des calorimètres isothermes p est très grand ; la chaleur s'échappe donc rapidement vers l'enceinte externe grâce au fluide ou la glace séparant les deux enceintes.

Dans le cas du calorimètre à conduction de TIAN-CALVET, p est fini : la plus grande partie de la chaleur produite est conduite dans l'enceinte externe par des thermocouples qui entourent l'enceinte interne. Le flux de chaleur qui passe ainsi d'une enceinte à l'autre est mesuré par la force électromotrice de la pile thermoélectrique constituée par l'ensemble des thermocouples. Ce flux est proportionnel à la puissance thermique perdue par l'enceinte interne.

1-3.2 Description de l'appareil (FIGURES 2 et 3)

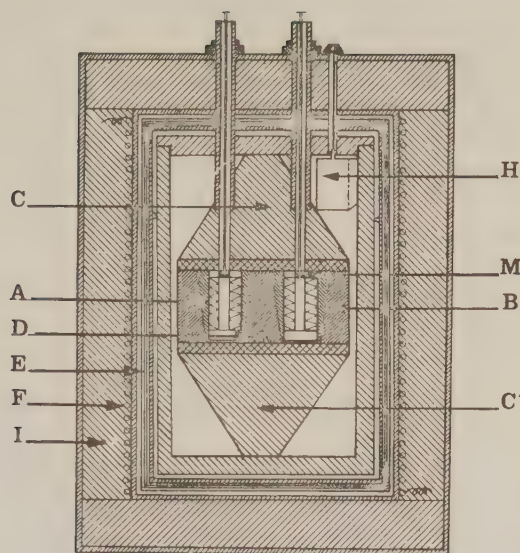
Nous présenterons ici un schéma rapide du microcalorimètre de TIAN-CALVET, les détails de conception, construction et utilisation figurant dans les deux ouvrages spécialisés [42], [43].

Cet appareil comporte essentiellement un ensemble de deux éléments identiques maintenus à chaque instant à la même température. Chaque élément **M** comprend :

- une cellule cylindrique en argent qui reçoit la cellule laboratoire en acier inoxydable dans laquelle se déroule le phénomène à étudier. La paroi de la cellule en argent est définie comme étant l'enceinte interne.

- une enceinte métallique à grande capacité thermique et à haute diffusivité. Cette enceinte, maintenue à température constante, est l'enceinte externe.

- des thermocouples régulièrement répartis qui mettent en relation ces deux enceintes. Les thermocouples de chaque élément sont associés en deux piles



- A Alvéole tronconique pratiquée dans le bloc
- B Bloc métallique
- C, C' Cones équirépartiteurs des perturbations thermiques
- D Thermocouple permettant de connaître la température des cellules
- E Thermostat à enceintes multiples
- F Résistance électrique de chauffage
- H Commutateur
- I Isolant thermique
- M Élément microcalorimétrique placé dans son alvéole

FIGURE 2 :
COUPE VERTICALE DU MICROCALORIMETRE

d'inégale importance qui peuvent être utilisées en série (grande sensibilité) ou séparément : dans ce dernier cas l'une sert à la détection du signal produit dans la cellule laboratoire, l'autre pouvant être utilisée pour compenser une partie de ce signal par effet Peltier.

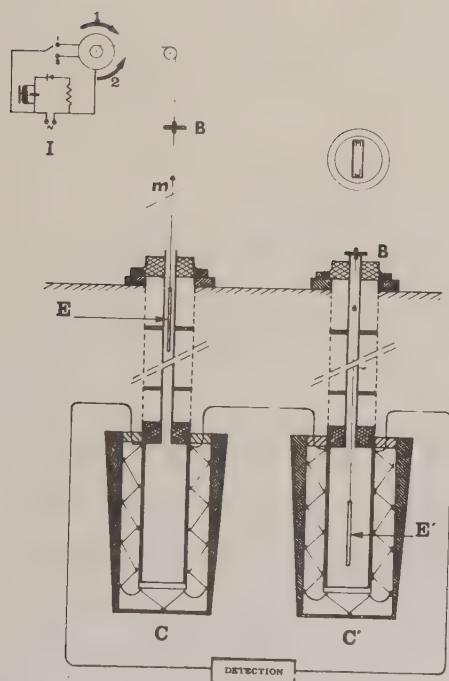
Les deux éléments sont reliés en opposition : en l'absence de tout phénomène thermique dans la cellule laboratoire, l'ensemble ne fournit aucune force électromotrice. Il est ainsi possible d'opérer par comparaison et d'éliminer l'influence éventuelle des fluctuations de température au niveau de l'enceinte externe. En effet les perturbations subies par l'enceinte externe produisent dans les deux éléments des effets rendus symétriques par la présence de cônes métalliques équirépartiteurs C et C' : la résultante des forces électromotrices qui prennent naissance dans les deux éléments est alors nulle. Un tel montage permet de remplacer l'exigence, difficilement réalisable, de la fixité de la température dans le temps de l'enceinte externe par celle, beaucoup plus simple, de son équirépartition spatiale.

Chacun de ces deux éléments M est logé dans une alvéole tronconique A pratiquée dans le bloc calorimétrique B. Ce bloc B est placé dans un thermostat à enceintes multiples E constitué par des enveloppes minces d'aluminium isolées entr'elles par des feuilles d'amiante. L'enveloppe externe porte une résistance de chauffage F assurant la fixité de la température au moyen d'une régulation électronique. Un thermocouple placé au centre du bloc permet de connaître, le cas échéant, la température exacte des cellules (D).

La cellule laboratoire utilisée est en acier inoxydable, elle est parfaitement calibrée à $\Phi = 30$ mm afin d'entrer à frottement doux dans la douille d'argent. Elle est fermée dans sa partie supérieure par un bouchon en téflon. Ce bouchon est fendu de manière à laisser passer l'échantillon qui se trouve ainsi guidé dans sa descente à l'intérieur du calorimètre par une canne mauvaise conductrice de la chaleur (FIGURE 3).

1-3.3 Appareillage annexe

● DISPOSITIF D'INTRODUCTION



- I Dispositif d'introduction
- C Cellule laboratoire
- C' Cellule témoin
- E Echantillon en cours de descente
- E' Echantillon témoin
- B Bouchon de la canne de guidage
- m Masse repère

FIGURE 3 :
ENSEMBLE DES DEUX ELEMENTS MICROCALORIMETRIQUES,
DISPOSITIF D'INTRODUCTION

Pour que des mesures précises soient possibles, il est indispensable que les thermogrammes obtenus dans des conditions bien définies soient reproductibles. Pour cela il est nécessaire que la descente de la plaquette dans le calorimètre se fasse toujours de la même façon, afin que l'échauffement de l'échantillon à l'arrivée dans la cellule soit identique à chaque fois. Cette condition est réalisée par un système d'introduction automatique qui permet une descente très régulière en quelques secondes. Une fois l'échantillon suspendu à un fil de nylon, le moteur à rotation réversible est mis en marche. Il tourne jusqu'à ce qu'une petite masse **m** solidaire du fil atteigne l'entrée de la canne de guidage. Pour cette position de **m**, l'échantillon se trouve juste au dessus de la cellule labo-

ratoire ; on le maintient ainsi une minute avant de remettre en marche le moteur. La descente à l'intérieur de la cellule cesse lorsque le bouchon **B**, solidaire lui aussi du fil ferme l'entrée de la canne d'introduction.

En appliquant cette technique d'introduction, la reproductibilité des résultats est satisfaisante.

● *DETECTION ET ENREGISTREMENT DU PHENOMENE ETUDIE* (FIGURE 4)

Les phénomènes que nous étudions sont accompagnés de débits de chaleur très faibles (de l'ordre de quelques millicalories par heure). A la détection classique du courant thermoélectrique par des galvanomètres de grande sensibilité, nous avons préféré l'emploi plus commode d'un amplificateur électronique **B** Keithley modèle 149, permettant d'obtenir des gains variables de 10^2 à 10^8 , à la sortie duquel nous avons placé un enregistreur **C** type Graphispot Sefram. L'entrée de l'amplificateur court-circuitée, le bruit de fond n'excède pas 0,6 nanovolt pour une sensibilité de $10 \cdot 10^{-8}$, la dérive dans le temps étant d'autre part négligeable dans une pièce thermostatée.

Il y a lieu de soigner particulièrement les blindages et les connections, tant du point de vue thermique qu'électrique, à l'entrée de l'amplificateur afin d'éviter les couples thermoélectriques parasites.

Enfin, pour s'affranchir au maximum des perturbations électriques du secteur, l'amplificateur et l'enregistreur sont alimentés par une tension stabilisée électronique **D** Philips travaillant à la sortie d'un transformateur d'isolement de rapport 1/1 **E** destiné à éliminer les transitoires très rapides.

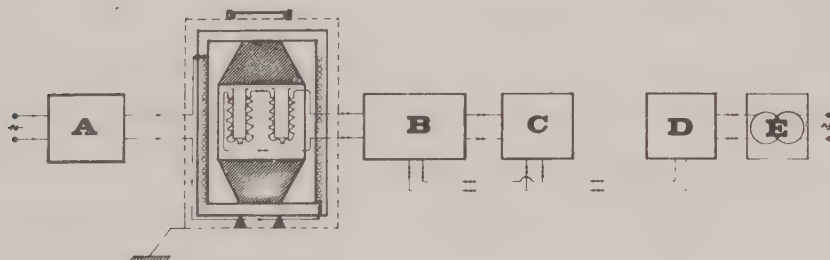


FIGURE 4

- | | |
|--|-------------------------------------|
| A Programmeur de température | B Amplificateur Electronique |
| C Enregistreur | D Tension stabilisée |
| E Transformateur d'isolement de rapport 1/1 . | |

● REGULATION DE TEMPERATURE DU CALORIMETRE

Nous employons la régulation-programmation de température RT64 fabriquée par la S.E.T.A.R.A.M. qui peut être utilisée jusqu'à 200°C. Cet appareil, à actions proportionnelle, intégrale et différentielle permet d'obtenir une régulation de température sans oscillation. Pour un réglage optimal des différentes actions, les variations autour de la température de consigne sont inférieures au degré.

1 - 3.4 Problèmes particuliers à l'emploi d'un microcalorimètre à grande sensibilité

Stabilité du zéro -

En général, l'utilisation du microcalorimètre à des sensibilités égales ou inférieures au microwatt/mm est toujours délicate voire impossible en raison des fluctuations du zéro expérimental. L'examen de ce zéro expérimental décèle d'une part des fluctuations lentes que l'on peut attribuer à des perturbations thermiques, et d'autre part des phénomènes parasites, de fréquence élevée vis à vis de l'inertie thermique du microcalorimètre, qui sont vraisemblablement étrangers aux perturbations thermiques mises en cause précédemment.

Afin d'améliorer le zéro expérimental, nous avons dû rechercher les conditions optimales d'utilisation de l'élément microcalorimétrique proprement dit et du circuit de détection. Nous avons été aidés dans ce travail par une étude antérieure [44].

■ *Conditions climatiques* : Le calorimètre travaille dans un box thermostaté à $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (le point de consigne est réglable), aménagé dans une salle elle-même climatisée à $16^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. L'inertie thermique du box étant faible, la période est de l'ordre de 20 mn. Pour une telle période les zéros présentaient des oscillations très lentes d'amplitude excessive. Nous avons alors disposé à l'intérieur du box des sources de chaleur auxiliaires déclanchées par un relai lors de la coupure de l'admission de l'air froid. Cet apport de chaleur supplémentaire oblige le climatiseur à fonctionner plus souvent et la période de régulation de la salle est ramenée à 4mn environ. A cette diminution de période correspond un accroissement de stabilité du zéro remarquable.

■ *Autres facteurs d'amélioration* : Le travail de THOUVENIN [44] a mis en évidence l'influence des variations de pression et du degré hygrométrique. Notre appareil n'étant pas conçu pour travailler sous vide, nous l'avons enfermé dans un container étanche. L'admission des échantillons se fait par l'intermédiaire d'un couvercle circulaire amovible situé sur le sommet du container (voir FIGURE 4). Des desséchants permettent d'y maintenir un degré hygrométrique constant d'environ 15%

Les parasites électriques et électrostatiques, très importants compte tenu du brassage de l'air, furent facilement éliminés en blindant à l'aide d'un treillis métallique la totalité du container qui est alors utilisé comme cage de Faraday.

Avec les précautions prises, nous avons pu travailler à la "sensibilité" de $0,5 \mu\text{W}/\text{mm}$ avec une stabilité de zéro satisfaisante, ce qui correspond à une sensibilité intrinsèque $\sigma = \frac{E}{W} = 0,06 \text{ V/W}$ (E étant la force électromotrice disponible à l'entrée du circuit détecteur qui correspond à l'apparition d'une puissance W).

I - 4 PREPARATION ET OBSERVATION DES LAMES MINCES OBTENUES A PARTIR DES ECHANTILLONS TREMPES -

Lors des manipulations couplées microcalorimétrie-microscopie électronique nous avons préparé des lames minces à partir des échantillons trempés après qu'ils eurent subi un revenu dans la cellule laboratoire. Ces lames minces sont obtenues par dissolution anodique, dans un bain électrolytique à base de cyanure. L'amin- cissement a lieu à 0°C sous une tension de 5 Volts. La cathode utilisée est en inox. L'échantillon est verni de manière à pouvoir appliquer la méthode de la "fenêtre" [45]. Après l'amin- cissement, les lames tombées au fond de la cellule, sont rincées à l'acide nitrique puis à l'eau distillée avant d'être récupérées sur des grilles porte-objet.

Ces lames seront observées par transmission à l'aide d'un microscope élec- tronique Siemens Elmiscope I travaillant sous 80 kV * .

* Les observations de Microscopie électronique ont été effectuées au laboratoire de Microscopie Electronique et des Mécanismes de la Croissance Cristalline associé au C.N.R.S. par Madame D. MOYA-SIESSE .

II - ETUDE THEORIQUE

DU SYSTEME CALORIMETRIQUE

Nous verrons que l'élimination des lacunes lors d'un revenu consécutif à une trempe effectuée à haute température se déroule en deux stades : un phénomène de nucléation qui correspond à une réaction rapide, suivi d'un phénomène de croissance des amas formés qui correspond à une réaction lente. On s'intéressera donc à l'analyse théorique de ces deux cas : étude des phénomènes lents et étude des phénomènes rapides.

II - 1. ETUDE DES PHENOMENES LENTS

II - 1.1 Equation de TIAN

Lorsque les phénomènes étudiés sont accompagnés de variations lentes de la température, on peut supposer qu'à chaque instant tous les points de l'enceinte interne de l'élément laboratoire et de son contenu sont à une même température θ_i variable au cours du temps.

Soit W la puissance thermique produite à un instant donné dans la cellule laboratoire. Une partie de cette puissance crée un flux de chaleur Φ sortant de la cellule, proportionnel à la différence de température θ qui existe entre les enceintes interne E_i et externe E_e :

$$(II-1) \quad \Phi = p (\theta_i - \theta_e) = p \theta$$

L'autre partie sert à élever la température de l'enceinte interne de la quantité $d\theta$. Si μ est la capacité calorifique du contenu de l'enceinte interne la puissance ainsi dépensée est :

$$\mu \frac{d\theta}{dt}$$

on a donc :

$$(II-2) \quad W = f(t) = p \theta + \mu \frac{d\theta}{dt}$$

le déplacement δ du spot de l'enregistreur est proportionnel à la force électromotrice de la pile thermoélectrique détectrice, donc à la différence de température : $\theta = \theta_i - \theta_e$

$$\delta = g \theta$$

L'équation (II-2) devient :

$$(II-3) \quad W = \frac{p}{g} \delta + \frac{\mu}{g} \frac{d\delta}{dt}$$

que l'on peut écrire :

$$(II-4) \quad W = \frac{p}{g} \left(\delta + \tau \frac{d\delta}{dt} \right)$$

en posant $\frac{\mu}{p} = \tau$. (τ est la constante de temps de la cellule laboratoire.)

□ *Remarque* : l'uniformité de la température de l'enceinte et de son contenu n'est qu'approchée. En effet la présence d'une source de chaleur à l'intérieur de la cellule entraîne l'hétérogénéité de la température. C'est ce que l'on appelle le "déséquilibre thermique interne" caractérisé par un coefficient D_i . Dans le cas des phénomènes lents on se ramènera à l'hypothèse de l'uniformité de température à condition de prendre pour μ dans l'équation de TIAN la valeur $\mu + D_i p$ qui correspond à une capacité apparente [42 p.78]

II - 1.2 Mesure d'une quantité de chaleur produite pendant un intervalle de temps dt

L'intégration de l'équation de TIAN donne :

$$(II-5) \quad [Q]_{t_1}^{t_2} = \int_{t_1}^{t_2} W dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{p}{g} \delta dt + \int_{t_1}^{t_2} \frac{\mu}{g} d\delta$$

$$\text{or} \quad \int_{t_1}^{t_2} \delta dt = \frac{A}{v}$$

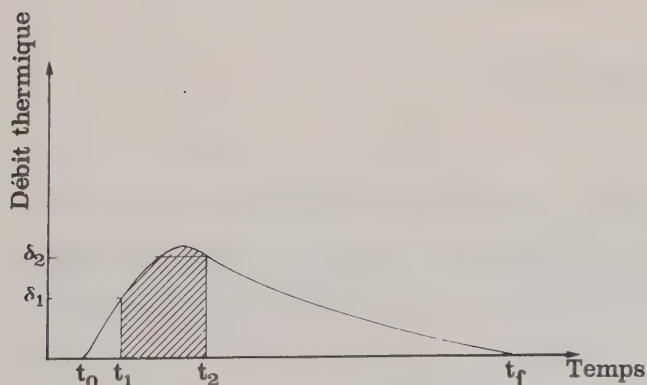


FIGURE 5

où A représente l'aire comprise entre la courbe enregistrée et le zéro expérimental entre les instants t_1 et t_2 et v la vitesse d'enregistrement.
d'autre part :

$$\int_{t_1}^{t_2} d\delta = \delta_2 - \delta_1$$

($\delta_2 - \delta_1$) représente la différence de déviations aux instants t_2 et t_1 .

ainsi :

$$(II-6) \quad [Q]_{t_1}^{t_2} = \frac{p}{g} \frac{A}{v} + \frac{\mu}{g} (\delta_2 - \delta_1)$$

si $\delta_1 = \delta_2 = 0$, l'équation (II-6) se réduit à : $[Q]_{t_1}^{t_2} = \frac{p}{g} \frac{A}{v}$; c'est le cas de la FIGURE 5 lorsque $t_1 = t_0$ et $t_2 = t_f$

II-2 ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES

II-2.1 Généralités

Si la puissance W est émise dans la cellule laboratoire pendant un temps très court ϵ , on enregistre une courbe $\delta = \psi(t)$ ayant l'allure donnée par la FIGURE 6. L'équation de TIAN ne peut représenter cette courbe dans sa totalité, elle ne la décrit que dans sa partie décroissante un peu après le maximum.

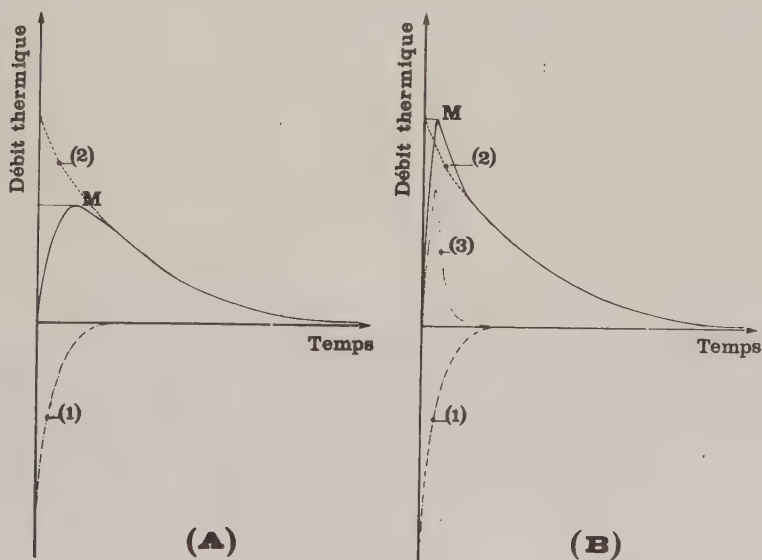


FIGURE 6 : ETUDE DES PHENOMENES RAPIDES

La théorie complète du système calorimétrique montre que la température θ de l'enceinte interne dont on enregistre la variation en fonction du temps peut représentée par une série de termes exponentiels dont les constantes de temps décroissent rapidement [46].

$$(II-7) \quad \theta = g(t) = \alpha_1 \exp(-\omega_1 t) + \alpha_2 \exp(-\omega_2 t) + \dots + \alpha_i \exp(-\omega_i t) + \dots$$

où $\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i = 0$

Le degré de convergence de cette série est tel que les premiers termes suffisent en général pour représenter les thermogrammes avec une bonne approximation. Cette convergence dépend de la diffusivité thermique moyenne du contenu de la cellule laboratoire.

- si la diffusivité thermique est faible, l'exponentielle de constante de temps $\tau_1 = 1/\omega_1$ passe au dessus du maximum M. Ce maximum est amorti et le retour au zéro expérimental est lent (cf. FIGURE 6 A). Les deux premiers termes de la série Θ suffisent à représenter le thermogramme.

- si la diffusivité thermique est élevée, le maximum est aigu et le retour au zéro rapide. L'exponentielle analysant la partie finale du thermogramme passe sous le maximum. Il faudra dans ce cas, pour décrire le thermogramme, utiliser au moins les trois premiers termes de la série Θ . (cf. FIGURE 6 B)

□ *Remarque* : On peut généralement, par un montage approprié, diminuer la diffusivité thermique de la cellule laboratoire et de son contenu (en intercalant par exemple des écrans thermiques entre l'échantillon et la cellule proprement dite). On se ramène donc, chaque fois que le montage expérimental le permet, au cas simple où la série Θ s'analyse correctement à l'aide des deux premiers termes seulement [46] ▯

II - 2.2 Equation de TIAN généralisée -

La difficulté, dans l'étude des phénomènes rapides, est d'obtenir, à partir de la courbe $\Theta = g(t)$, la courbe $W = f(t)$ qui représente effectivement la thermocinétique du phénomène. Ce problème a été étudié en particulier par LAVILLE [47] et CAMIA [48].

Si on se ramène au cas de la FIGURE 6 A le thermogramme se représente alors à l'aide des deux premières exponentielles. Comme au temps $t = 0$, $\Theta = 0$ nous aurons :

$$\alpha_1 = -\alpha_2 = a \text{ W du}$$

où W représente la puissance mise en jeu
du le temps de chauffage
a une constante d'étalonnage.

Dans ces conditions (II-7) peut s'écrire en distinguant le temps de chauffage u du temps d'observation t :

$$\Theta = g(t) = a \int_0^t W [\exp\{-\omega_1 (t-u)\} - \exp\{-\omega_2 (t-u)\}] du$$

en posant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = a \int_0^t W \exp\{-\omega_1(t-u)\} du \\ \theta_2 = -a \int_0^t W \exp\{-\omega_2(t-u)\} du \end{array} \right.$$

on aura

$$(II-8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1\theta_1 + aW \\ \frac{d\theta_2}{dt} = -\omega_2\theta_2 - aW \end{array} \right.$$

et

$$(II-9) \quad \theta = \theta_1 + \theta_2$$

d'où

$$(II-10) \quad \frac{d\theta}{dt} = -\omega_1\theta_1 - \omega_2\theta_2$$

en éliminant θ_2 dans (II-10) grâce à (II-9) on obtient :

$$(II-11) \quad \theta_1 = \frac{\omega_2}{\omega_2 - \omega_1} \theta + \frac{1}{\omega_2 - \omega_1} \frac{d\theta}{dt}$$

ce qui montre qu'à partir du thermogramme θ et de sa courbe dérivée il est possible d'obtenir θ_1 si ω_1 et ω_2 ont été déterminés par un étalonnage préalable (cf. § IV-1).

En substituant la valeur de θ_1 trouvée précédemment dans l'équation (II-8) on obtient :

$$(II-12) \quad W = f(t) = \frac{\omega_1\omega_2}{a(\omega_2 - \omega_1)} + \frac{\omega_1 + \omega_2}{a(\omega_2 - \omega_1)} \frac{d\theta}{dt} + \frac{1}{a(\omega_2 - \omega_1)} \frac{d^2\theta}{dt^2}$$

ainsi nous voyons que la connaissance analytique de θ permet d'obtenir $W = f(t)$. Pratiquement on connaît rarement θ on préfère déterminer W expérimentalement à partir de l'équation (II-8) mise sous la forme :

$$(II-13) \quad W = f(t) = \frac{\omega_1}{a} \theta_1 + \frac{1}{a} \frac{d\theta_1}{dt}$$

cette équation est identique à celle de TIAN trouvée en (II-2) si on pose :

$$\frac{\omega_1}{a} = p \quad \text{et} \quad \frac{1}{a} = \mu$$

Ayant obtenu θ_1 à partir de θ grâce à l'équation (II-11) on pourra de même obtenir W à partir de θ_1 grâce à l'équation (II-13). (cf. ANNEXE 2).

III - APPLICATION : EXPLOITATION DES COURBES OBTENUES

Il faudra d'abord examiner le problème créé par l'introduction de l'échantillon dans la cellule laboratoire : la courbe expérimentale enregistrée est en effet tributaire en son début de l'introduction des échantillons et doit être corrigée pour représenter le phénomène réel.

La courbe corrigée permettra alors d'atteindre les énergies de formation : leur détermination ne nécessitant en théorie qu'une mesure globale de l'énergie dégagée telle qu'elle a été définie au § II-1.2. L'étude des cinétiques de revenu est plus complexe : elle demande la définition d'une variable d'étude liée au comportement des lacunes libres lors du revenu.

III-1 INTRODUCTION DES ECHANTILLONS

L'utilisation du dispositif d'introduction décrit au § I-3.3 donne lieu à des échanges thermiques reproductibles entre les échantillons et la cellule laboratoire. Ces échanges thermiques se traduisent par une force électromotrice $s(t)$ qui détecte deux effets :

- le passage de l'échantillon de la température T (acquise lors de la mise en équilibre précédant son introduction dans la cellule) à T_0 qui est la température du calorimètre (à laquelle on désire effectuer le revenu) : nous avons alors un phénomène endothermique. Cette remise en température de la cellule laboratoire peut être représentée en l'absence de toute réaction thermique de l'échantillon, par une exponentielle de constante de temps τ_1 comme l'indique l'équation de TIAN.

- l'élimination de l'énergie emmagasinée dans le métal trempé : c'est un phénomène exothermique $E(t)$. C'est lui que l'on désire étudier.

Ainsi :

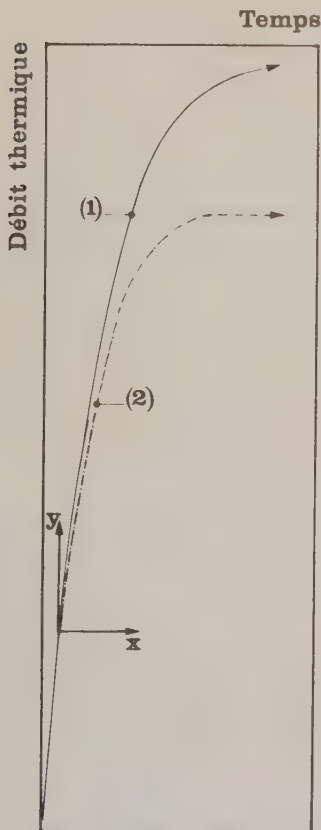
$$s(t) = k_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + E(t)$$

L'introduction simultanée dans la cellule laboratoire et la cellule témoin montées en opposition, de deux plaquettes identiques, dont seule a été trempée

celle de la cellule laboratoire, se traduit par un signal résultant :

$$s(t) = k_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + E(t) - k_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

si les deux piles étaient thermiquement équivalentes on aurait $s(t) = E(t)$. En théorie, on sait équilibrer thermiquement les piles détectrices à l'aide de shunts thermiques, mais pratiquement cet équilibrage est très délicat. C'est pourquoi nous avons préféré à cette méthode de correction du signal une méthode plus commode utilisant une courbe " à blanc " .



Une fois le revenu terminé, on enregistre avec la même plaquette la courbe relative au rattrapage en température de cet échantillon ; celui-ci est placé dans des conditions expérimentales identiques à celles qui ont été réalisées une fois la trempe achevée. La courbe " à blanc " ainsi enregistrée représente :

$$k_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)$$

Il suffit alors de retrancher de la courbe expérimentale (1) la courbe " à blanc " (2) pour obtenir la courbe $E(t)$ (FIGURE 7).

FIGURE 7 :

ETUDE DES DEBUTS DE COURBES

III - 2 DEFINITION DE LA VARIABLE D'ETUDE

L'énergie totale dégagée, qui correspond en première approximation à l'énergie stockée pendant la trempe sera :

$$Q_0 = \int_{t_0}^{t_f} W(t) dt$$

$W(t)$, puissance calorifique dégagée à l'instant t au sein de la cellule laboratoire vérifie l'équation de TIAN (II-2) (sauf au tout début des courbes où en toute rigueur on doit appliquer l'équation de TIAN généralisée (II-13)).

Dans les études par résistivité, on a l'habitude de s'intéresser à la fraction $F(t)_{re} = \Delta\rho(t)/\Delta\rho_0$ correspondant au rapport de la variation de la résistivité au temps t à la variation de résistivité après trempe; $F(t)_{re}$ pouvant être relié au rapport $c(t)/c_0$ de la concentration des défauts encore libres à l'instant t à la concentration initiale (§ 1-3.2 du CHAPITRE V).

Par analogie, nous appellerons $F(t)$ le rapport expérimental $Q(t)/Q_0$ où $Q(t)$ est la quantité de chaleur encore emmagasinée à l'instant t et Q_0 la quantité de chaleur totale mesurée après le revenu. En faisant intervenir $Q'(t)$ quantité de chaleur dégagée à l'instant t , $F(t)$ s'écrit alors :

$$(II-14) \quad F(t) = 1 - \frac{Q'(t)}{Q_0}$$

□ *Remarque* : Nous aurons l'occasion de revenir sur l'évaluation théorique de $F(t)$ notamment dans le cas des éliminations sur amas de taille variable (CHAPITRE V) □

Nous avons calculé au § II-1.2 la valeur d'une quantité de chaleur produite dans un intervalle de temps $[t_2 - t_1]$.

$$\begin{aligned} |Q|_{t_1}^{t_2} &= \int_{t_1}^{t_2} W(t) dt \\ &= \frac{p}{g} \frac{A}{v} + \frac{\mu}{g} (\delta_2 - \delta_1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ainsi} \quad Q_0 &= \int_{t_0}^{t_f} W(t) dt \\ &= \frac{p}{g} \frac{A_0}{v} \end{aligned}$$

$$\text{de la même manière } Q'(t) = \int_{t_0}^t W(t) dt$$

$$Q'(t) = \frac{p}{g} \frac{[A]_{t_0}^t}{v} + \frac{\mu}{g} \delta(t)$$

$$\text{ou} \quad Q'(t) = \frac{p}{g} \left[\frac{[A]_{t_0}^t}{v} + \tau \delta(t) \right]$$

$\tau = \frac{\mu}{p}$ est la constante de temps de la cellule laboratoire (avec son échantillon)
 τ correspond donc à τ_1 que l'on peut déterminer à partir de la courbe " à blanc ".

Le rapport $\frac{Q(t)}{Q_0}$ devient (FIGURE 8) :

$$(II-15) \quad F(t) = 1 - \frac{[A]_{t_0}^t + \tau v \delta(t)}{A_0}$$

$$\text{soit} \quad F(t) = \frac{[A]_{t_0}^{t_f} - \tau v \delta(t)}{A_0}$$

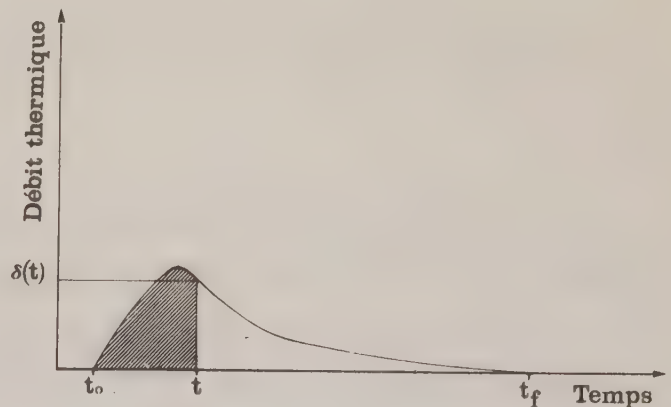


FIGURE 8

III - 3 EXPLOITATION PRATIQUE DES COURBES AINSI OBTENUES -

Il s'agit, à partir de la courbe $s(t)$ et de la courbe " à blanc ", d'obtenir la courbe $\delta(t)$ qui correspond à l'élimination des lacunes. Connaissant $\delta(t)$, nous évaluons ensuite $F(t)$ en vue de l'étude cinétique qui nous intéresse.

Une exploitation manuelle serait imprécise et longue, aussi, afin de traiter nos résultats d'une manière commode, nous digitalisons les courbes $s(t)$ et les courbes " à blanc " à l'aide d'un appareillage Benson *. Le pas adopté est, suivant les cas, de 0,5 ou 1 mm ce qui donne une grande densité de points. Les valeurs numériques ainsi obtenues sont imprimées automatiquement à la sortie d'une perforatrice Olympia sur ruban de papier (en D.C.B.). Un tel support est d'une exploitation facile ; il constitue les données que l'on fournit à l'ordinateur.

Nous obtenons ainsi, $\delta(t)$ puis $F(t)$ à raison d'une valeur toutes les douze minutes et demies. $F(t)$ et $\delta(t)$ peuvent être, le cas échéant, tracées à l'aide d'un sous-programme travaillant par interpolation(ANNEXE 1).

III - 4 ETUDE CRITIQUE DE LA METHODE EMPLOYEE PAR RAPPORT AUX AUTRES METHODES CALORIMETRIQUES

Le point faible de toute méthode calorimétrique réside dans l'erreur introduite lors de la correction du début des courbes.

C'est ainsi qu'en calorimétrie adiabatique DE SORBO [5] fait appel à une extrapolation dans cette région où le phénomène, qui se déroule et dont il ne connaît pas la loi de variation, est différent de celui qu'il enregistre effectivement. L'erreur commise est d'autant plus importante que les durées d'enregistrement relativement courtes permises par le manque de stabilité de ce type d'appareil imposent des températures de revenu assez élevées (50 à 60°C) ; or, pour ces températures de revenu l'élimination des lacunes est rapide : c'est ainsi qu'une expérience à une température de trempe de 900°C peut conduire à une extrapolation représentant 20% de l'énergie totale. D'autre part ce manque de stabilité oblige l'auteur à une nouvelle extrapolation sur la fin des courbes (après 7 heures en-

* Nous remercions le personnel de la C.E.P.A.S.M. du C.E.F. de TOULON qui a bien voulu nous permettre d'utiliser ce matériel.

viron d'enregistrement) : dans le cas d'une température de trempe plus faible (de l'ordre de 800°C) une telle extrapolation peut atteindre jusqu'à 15% de l'énergie effectivement mesurée.

Le calorimètre à conduction de TIAN-CALVET de par sa stabilité autorise des durées d'enregistrement très longues : nous pourrions donc choisir des températures de revenu plus basses entre 15 et 35°C. Par exemple pour une température de revenu de 20°C le phénomène exothermique s'étend sur 25 heures environ. Le phénomène endothermique, quant à lui, n'excède pas une heure. En conséquence, la fraction de chaleur dégagée lors du rattrapage en température de l'échantillon sera faible. La correction introduite par la courbe "à blanc" ne porte en effet que sur une partie très restreinte de la courbe de revenu (FIGURE 9).

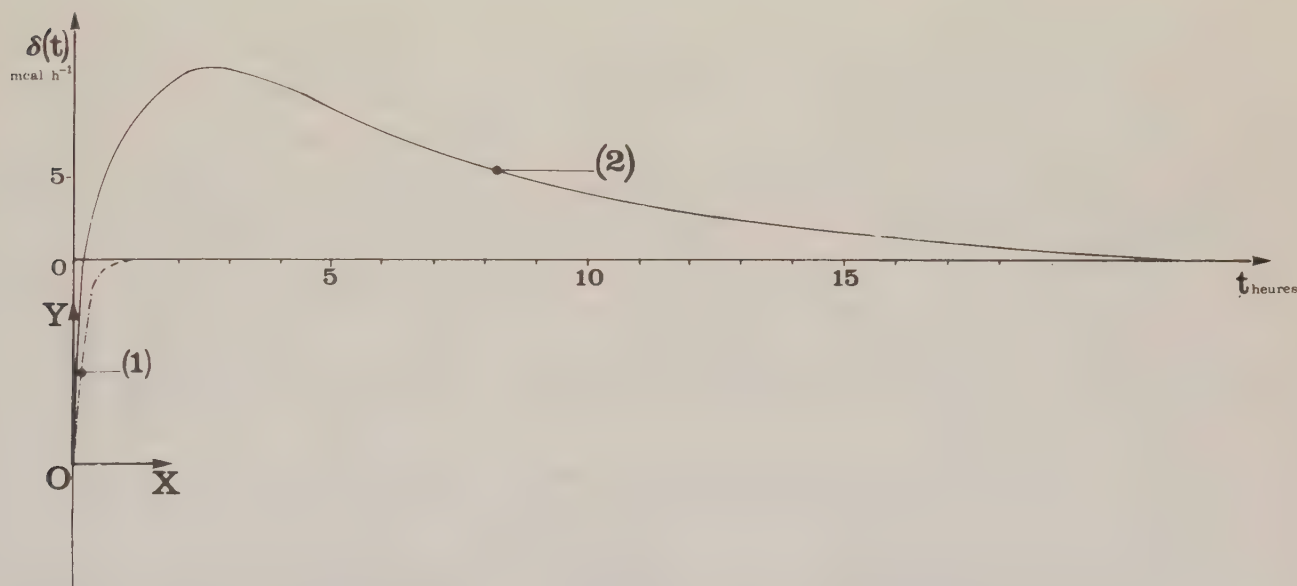


FIGURE 9

EXEMPLE DE THERMOGRAMME POUR UNE TEMPERATURE DE REVENU DE 20 °C

Dans cette optique il faut noter que notre méthode s'applique particulièrement bien à l'or en raison de cette mobilité très faible des lacunes sous l'ambiante, comme l'indiquent les isochrones. Le problème aurait été différent si l'étude portait sur des métaux à bas point de fusion tels que le plomb ou l'aluminium pour lesquels les défauts sont très mobiles à la température ambiante.

Notons enfin au bénéfice de notre méthode que la température de revenu T_a est connue précisément alors qu'en calorimétrie adiabatique elle s'obtient en moyennant la température initiale et la température finale de l'échantillon.

IV - ETALONNAGES DES DIFFERENTS DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

IV - 1 SYSTEME CALORIMETRIQUE

IV - 1.1 Généralités

Le problème se pose différemment suivant le type de phénomène à étudier, ou ce qui revient au même suivant l'utilisation que l'on compte faire du microcalorimètre. Ainsi, notre étude a nécessité l'emploi de cet appareil à la fois comme intégrateur (mesure des quantités de chaleur dégagées) et comme oscillographe (étude thermocinétique des réactions). Nous rappellerons brièvement les différentes constantes d'étalonnage que l'on doit connaître en vue de ces utilisations.

● *UTILISATION EN INTEGRATEUR* : A partir de l'équation de TIAN et en faisant intervenir la constante de temps de l'appareillage nous aurons :

$$\int_{t_0}^{t_f} W(t) dt = \frac{p}{g} \int_{t_0}^{t_f} \left[\delta(t) + \tau \frac{d\delta(t)}{dt} \right] dt$$

→ La mesure des quantités de chaleur globales dégagées entre t_0 et t_f (pour lesquels $\left[\delta(t) \right]_{t_0}^{t_f} = 0$, cf. FIGURE 8) nécessite uniquement la connaissance de p/g . C'est le type de mesures que nous avons effectuées pour la détermination des énergies de formation (cf. CHAPITRE IV). p/g s'obtient par un étalonnage en régime permanent.

→ La mesure des quantités de chaleur libérées à l'instant t , $Q'(t)$, définies au § III-2, nécessaires à la détermination de la fonction $F(t)$ (cf. II-15), suppose connue, outre p/g , la constante de temps τ de l'appareillage.

● *UTILISATION EN OSCILLOGRAPHE* : Il s'agit d'obtenir la courbe de cinétique $W(t)$ à partir de l'enregistrement du thermogramme $\delta(t)$, ce thermogramme n'étant rien d'autre que le signal de sortie obtenu après une distorsion importante du signal d'entrée $W(t)$ au travers du système linéaire constitué par le calorimètre [44]. ($W(t)$ est le signal thermique proprement dit)

→ Dans le cas des phénomènes lents l'équation de TIAN sous la forme :

$$W(t) = \frac{p}{g} \left[\delta(t) + \tau \frac{d\delta(t)}{dt} \right]$$

permet d'obtenir $W(t)$ à partir de $\delta(t)$. Seules les constantes p/g et τ seront nécessaires pour effectuer ces corrections.

□ *Remarque* : lorsque le phénomène est très lent $\tau \frac{d\delta(t)}{dt}$ est négligeable devant $\delta(t)$ donc :

$$\delta(t) \approx \Theta(t) \approx W(t)$$

la courbe enregistrée peut être confondue avec la courbe représentant la thermocinétique du phénomène ☐

→ Dans le cas des phénomènes rapides, nous avons vu au § II-2 que l'analyse était plus complexe. Les corrections à apporter à $\delta(t)$ pour obtenir $W(t)$ à l'aide de l'équation de TIAN généralisée (II-13) nécessitent dans le cas le plus simple les constantes de temps τ_1 et τ_2 des deux premiers termes de la série $\Theta = g(t)$. Par ailleurs, on devrait en toute rigueur utiliser dans l'équation de TIAN généralisée une valeur de p/g déterminée en régime variable.

IV - 1.2 Cellules utilisées

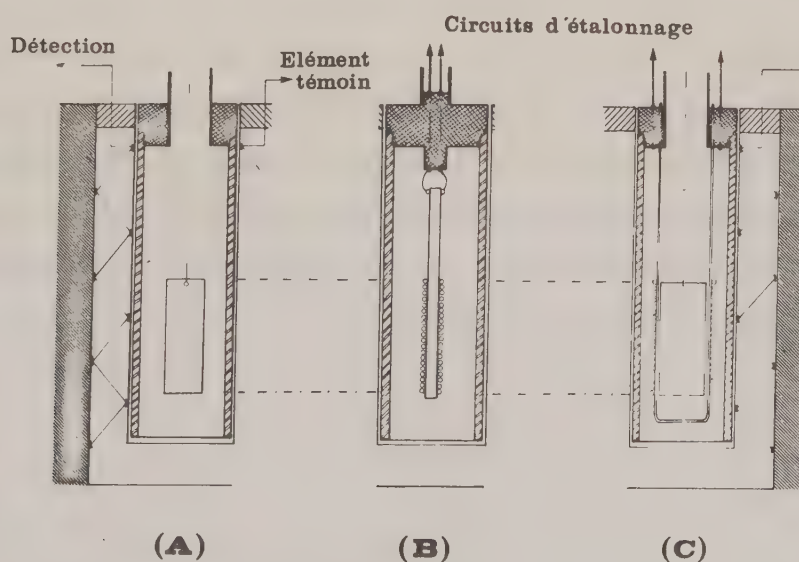


FIGURE 10

CELLULES D'ETALONNAGE UTILISEES

La détermination de la constante p/g de l'appareil, destinée au calcul des énergies de formation, a été réalisée au début de ce travail à l'aide de la cellule d'étalonnage **B**. Dans cette cellule l'échantillon a été remplacé par une

bobine en alumine portant un double enroulement de fil de manganine ($\phi = 7/100\text{mm}$) jouant le rôle de résistance non inductive, dans le but de produire un effet Joule. Dans ce type d'étalonnage, le contenu de la cellule importe peu car il s'agit de mesurer ici une quantité de chaleur globale. La seule précaution à prendre consiste à obtenir des pertes supérieures identiques (même bouchon et même canne d'introduction) dans la cellule d'étalonnage **B** et dans la cellule laboratoire **A**.

La détermination des constantes de temps est très sensible à la "géométrie" thermique des cellules. Il est donc évident que la cellule d'étalonnage **B** ne convenait pas à ces mesures. C'est pourquoi, nous avons très vite abandonné la cellule d'étalonnage **B** au profit de la cellule **C** qui permettait d'obtenir à la fois p/g , τ_1 et τ_2 . La cellule **C** est identique à la cellule **A** mais comporte en plus deux tiges solidaires du bouchon autour desquelles est bobinée la résistance d'étalonnage. L'échantillon se trouve à l'intérieur de ce bobinage. La cellule **C** peut donc servir également de cellule laboratoire. Dans ce cas l'étalonnage s'effectue sans modifier le montage une fois le revenu terminé : la source de chaleur d'étalonnage est alors pratiquement confondue avec la source de chaleur à étudier. Par ailleurs les spires entourant la totalité de l'échantillon, la source d'étalonnage a la même géométrie que la source étudiée, ce qui accroîtra la précision des étalonnages.

IV - 1.3 Mesure des p/g -

● PRINCIPE

→ *Cas des phénomènes lents* : étalonnage en régime permanent. On utilise l'étalonnage "en déviation" qui consiste à créer une puissance déterminée W dans la cellule pendant un temps très long (120 mn environ). Cette puissance constante W est fournie par une tension stabilisée de haute performance (Fontaine)

Quand le régime permanent est établi :

$$\frac{d\delta(t)}{dt} = 0$$

ce qui donne dans l'équation de TIAN :

$$\frac{p}{g} = \frac{W}{\Delta}$$

on mesure alors la déviation Δ (cf. FIGURE 11) correspondant à la puissance W calculée à partir de la tension mesurée aux bornes de la résistance d'étalonnage **R**, à l'aide d'un pont A.O.I.P. La résistance **R** est elle-même mesurée au début et à la fin de l'étalonnage grâce à un pont de Wheastone A.O.I.P. Le montage compor-

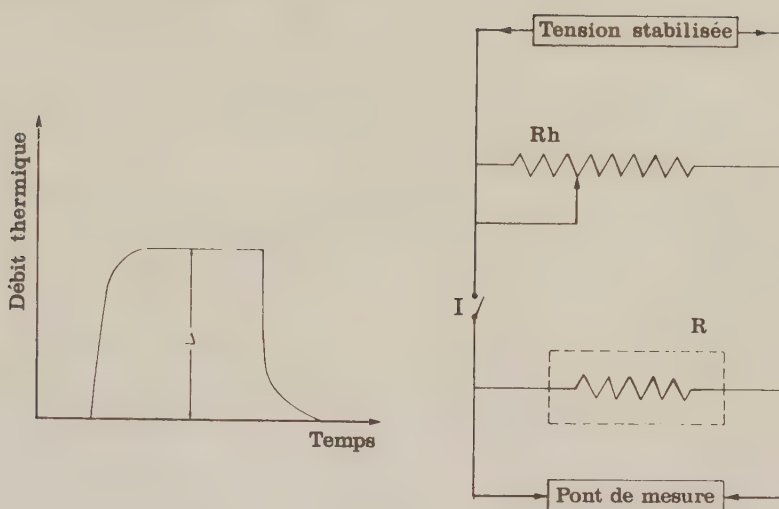


FIGURE 11 : ETALONNAGE EN REGIME PERMANENT

te en outre un interrupteur **I** et une boîte de résistance A.O.I.P. servant de rhéostat **Rh** pour faire varier W .

→ *Cas des phénomènes rapides* : étalonnage en régime variable. Dans l'absolu, un étalonnage correct du système calorimétrique supposerait la possibilité de produire un effet thermique dans la cellule laboratoire avec une puissance voisine de celle du phénomène étudié et surtout présentant la même loi de variation. En effet, d'après la plupart des utilisateurs, certaines discordances existent entre la détermination des p/g par l'étalonnage en déviation classique et l'étalonnage à partir de thermogrammes semi-balistiques [49], sans qu'aucune explication satisfaisante n'ait été apportée jusqu'à présent à ces anomalies.

En raison de la vitesse apparente du phénomène de nucléation, nous avons réalisé la détermination de p/g à partir de phénomènes thermiques assez brefs (de l'ordre de 30mn). Dans ces conditions :

$$\frac{p}{g} = \frac{Q \cdot v}{S}$$

où Q est la quantité de chaleur dégagée par la puissance W produite pendant le temps dt , v la vitesse d'enregistrement et S la surface du thermogramme obtenu.

● RESULTATS

■ *En régime permanent* : Nos expériences s'effectuant dans un domaine de tem-

pératures de revenu compris entre 35°C et 15°C, nous avons mesuré les p/g correspondants (les résultats apparaissant dans le TABLEAU II-2 ont été obtenus à partir de la cellule C).

TEMPERATURE DE REVENU en degré C	p/g en $\mu\text{W/mm}$
35	0,524
30	0,526
25	0,528
20	0,531
15	0,532

TABLEAU II - 2
DETERMINATION DES p/g EN REGIME PERMANENT

→ *En régime variable* : Les valeurs de p/g ainsi déterminées ne sont pas assez différentes des p/g obtenus en régime permanent pour en être distingués. ainsi pour $T_a = 20^\circ\text{C}$, $p/g = 0,530$. Ces valeurs seront donc comprises dans l'intervalle d'erreur consenti sur les p/g en régime permanent.

● *CALCUL D'ERREUR* : (en régime permanent)

$$\frac{\Delta(p/g)}{p/g} = \frac{\Delta W}{W} + \frac{\Delta(\Delta)}{\Delta} = 2 \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta(\Delta)}{\Delta}$$

Le microcalorimètre fonctionne toujours sur la grande sensibilité : la totalité des couples de chaque pile est donc utilisée pour la détection, la plus grande partie du flux sortant de la cellule est alors intégrée ce qui correspond, pour des potentiels compris entre 400 et 1000 mV et une résistance d'étalonnage de l'ordre de 1000 Ω , à des déviations d'environ 150 mm.

Ainsi, pour un gain de l'amplificateur de $10^4/3$ et une sensibilité de l'enregistreur de 50 mV/cm, les conditions expérimentales d'un étalonnage à 30°C étaient les suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} V = 429,90 \text{ mV} \\ R = 1304,95 \Omega \\ \Delta = 134,50 \text{ mm} \end{array} \right.$$

Dans ces gammes la tension est connue à 0,06% et la résistance étalon à

0,01 % près. L'erreur la plus forte provient de la détermination de Δ . On peut l'estimer à environ 0,25 mm, ce qui correspond à une incertitude inférieure à 0,2%.

Les p/g sont donc déterminés à 0,5 % dans le cas le plus défavorable.

IV - 1.4 Mesure des constantes de temps .

● PRINCIPE :

Lorsque des signaux $s(t)$ sont analysés par des exponentielles, les constantes de temps correspondantes sont données par :

$$\tau = \frac{\Delta t}{\text{Log} \frac{s_n}{s_{n+1}}}$$

Δt correspond à l'intervalle de temps t_n, t_{n+1}

s_n et s_{n+1} sont les valeurs de $s(t)$ aux bornes de l'intervalle Δt .

→ Mesure de τ (régime permanent) : On étudie le retour au zéro de la courbe d'étalonnage obtenue dans les conditions de la FIGURE 11 . Cette exponentielle a pour constante de temps τ , appelée aussi constante de temps principale.

→ Mesure de τ_1 et τ_2 (régime balistique) : Le phénomène balistique est produit en créant une puissance W pendant un temps très court du.

L'analyse de la courbe obtenue (3) montre que deux exponentielles suffisent à décrire ce phénomène : l'exponentielle (1) nous donnera τ_1 et l'exponentielle (2), τ_2 (cf. FIGURE 12) .

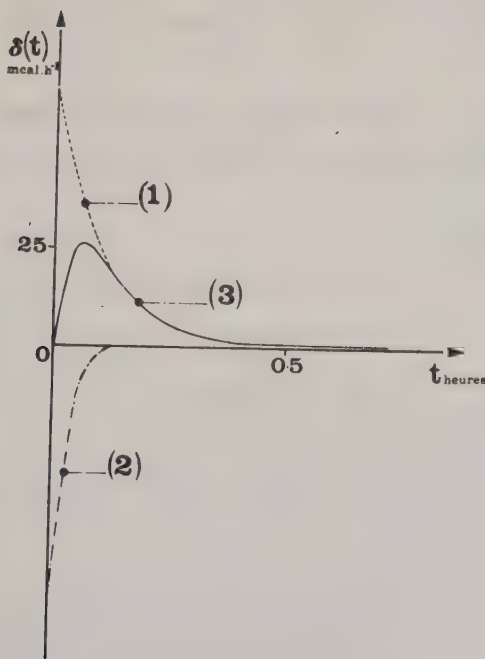


FIGURE 12 : MESURE DES CONSTANTES DE TEMPS τ_1 ET τ_2

Le phénomène balistique a été obtenu en appliquant pendant deux minutes une puissance de 0,426 W .

● *RESULTATS* : Les constantes de temps dépendent, comme nous l'avons indiqué au § IV-1.2 , de la géométrie de la cellule équipée pour l'expérience. Aussi nous porterons dans le TABLEAU II-3 les valeurs de ces constantes pour chacune des cellules utilisées pour le revenu.

CELLULES	REGIME PERMANENT		REGIME BALISTIQUE		METHODE
	τ en sec	τ_1 en sec	τ_2 en sec		
Cellule C	362	362	90		Effet Joule
		360	90		$\uparrow \downarrow$
Cellule A		230	70		$\uparrow \downarrow$

TABLEAU II-3 : DETERMINATION DES CONSTANTES DE TEMPS POUR $T_a = 30$ C

La cellule A n'étant pas équipée pour produire d'effet Joule, le phénomène balistique a été produit par le retrait et l'introduction successive de l'échantillon dans la cellule (Cette méthode est représentée par (↑↓) dans le TABLEAU II-3).

□ *Remarques* : La constante de temps principale est indépendante de la méthode employée, ainsi que du régime d'étude ($\tau = \tau_1$)

Dans le cas de la cellule C les constantes de temps sont plus longues, ce qui correspond à un accroissement de la capacité calorifique μ dû à la présence de la bobine d'étalonnage.

Nous avons déterminé les constantes de temps dans la gamme de température utilisée. Les valeurs obtenues sont identifiables à celle du TABLEAU II-3 dans le domaine d'erreur consenti sur ces grandeurs

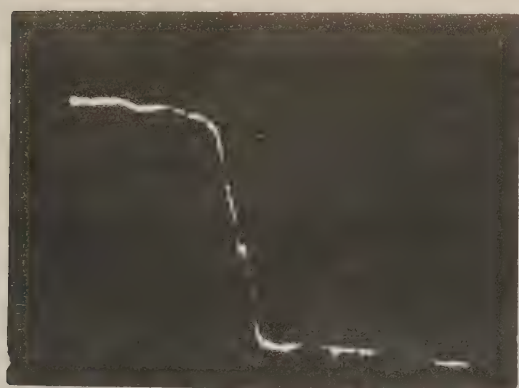
● *CALCUL D'ERREUR* :

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} = \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} + \frac{1}{\text{Log} \frac{\delta n}{\delta n+1}} \left[\frac{\Delta \delta n}{\delta n} + \frac{\Delta \delta n+1}{\delta n+1} \right]$$

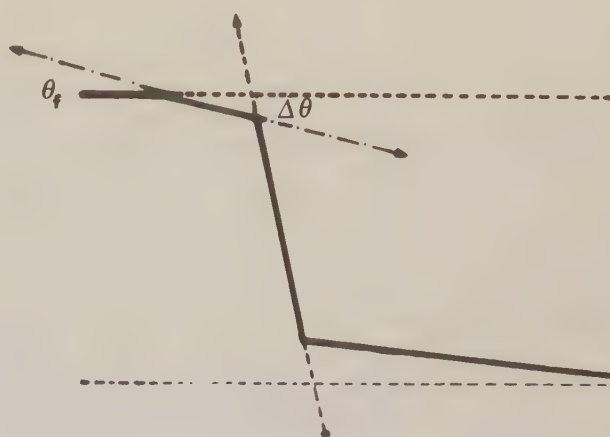
en choisissant une vitesse de déroulement assez rapide (6 mm/mn), les constantes de temps seront connues à environ 2% près.

IV-2 ETALONNAGE DU DISPOSITIF DE TREMPE

Ces manipulations sont très délicates. Elle permettent de déterminer, outre les vitesses de trempe exactes V_q , les températures de trempe réelles T_q ; on calcule en effet, à partir des enregistrements, l'abaissement de la température de l'échantillon correspondant au trajet précédant l'immersion dans le liquide de trempe (FIGURE 13).



(A)



(B)

FIGURE 13

A COURBE EXPERIMENTALE DE REFROIDISSEMENT D'UN ECHANTILLON DE 0,5 MM D'ÉPAISSEUR .
 $\theta_f = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - Vitesse de balayage 20 msec/cm.

B EXPLOITATION DE LA COURBE : DETERMINATION DE $\Delta\theta$ ET DE V_q

● PRINCIPE DES MESURES :

■ Une série d'enregistrements a été effectuée pour des températures de four θ_f comprises entre 650 et 950 $^{\circ}\text{C}$, et ceci pour les deux épaisseurs d'échantillon. En général, les corrections $\Delta\theta$, correspondant au premier décrochement de la courbe de trempe, constituent environ 10% du signal enregistré (TABLEAU II-4).

Nous avons pris pour température de trempe la valeur :

$$T_q = \theta_f - \Delta\theta$$

la vitesse correspondant à l'abaissement de température $\Delta\theta$ étant assez faible (inférieure à 1000 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) pour admettre la possibilité d'une remise en équilibre des lacunes à de telles températures.

■ Les vitesses de trempe sont obtenues à partir de la pente de la courbe de refroidissement. Pour les échantillons d'épaisseur 5/10 mm elles sont toujours supérieures à 50000°C/sec, pour les échantillons de 8/10 elles sont environ deux fois plus faibles. Nous avons vérifié, dans le cas de ces derniers, que les courbes de refroidissement étaient identiques si on soudait les fils du thermocouple à l'intérieur de l'échantillon ou sur la surface.

● *RESULTATS* : Ils sont consignés dans le TABLEAU II-4 .

	Θ_f en degréC	$\Delta\Theta$ en degréC	T_q en degréC	V_q en °C sec
épaisseur 5/10	950	85	865	55000
	900	90	810	60000
	800	65	735	60000
	750	80	670	80000
	650	70	580	70000
épaisseur 8/10	850	85	765	33000
	800	65	735	30000
	750	90	660	25000
	750 *	70	680	37000

TABLEAU II-4
MESURE DE LA VITESSE DE TREMPÉ ET DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TREMPÉ EXACTE
POUR LES DEUX EPAISSEURS UTILISEES

● *ERREUR SUR LES TEMPERATURES DE TREMPÉ* :

$$\Delta T_q = \Delta \Theta_f + \Delta(\Delta \Theta)$$

Le four régle à 1° près, l'erreur sur la température de trempe est donc principalement due à l'incertitude sur $\Delta\Theta$. En évaluant celle-ci à 10°C nous aurons pour T_q , dans le plus mauvais cas une erreur de 2%.

* Dans ce cas, les fils du thermocouple ont été soudés à l'intérieur de l'échantillon par bombardement électronique.

TROISIEME CHAPITRE

INFLUENCE
DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

Où l'on voit apparaître un type de défaut secondaire que l'on attendait pas.

Cette étude préliminaire avait pour but de tester la méthode et de déterminer l'influence des différents paramètres entrant en jeu dans les expériences entreprises : Températures de trempe et de revenu, pureté des échantillons, atmosphère de recuit et vitesse de trempe.

De l'influence de ces différents paramètres, devaient découler les conditions expérimentales à respecter pour étudier dans les meilleures conditions les énergies de formation (CHAPITRE IV) et les cinétiques d'élimination (CHAPITRE V).

I - FAITS EXPERIMENTAUX

I - 1 ETUDE CALORIMETRIQUE

L'influence des différents paramètres sera étudiée à partir des variations de la variable F définie au § III - 2 du CHAPITRE II. Il est, en effet, plus aisé d'utiliser les courbes $F(t)$ que les thermogrammes pour comparer les différents résultats obtenus.

I - 1.1 Influence des températures

● *INFLUENCE DES TEMPERATURES DE TREMPÉ* : Nous donnons ici, pour illustrer cette influence, des résultats relatifs à des échantillons d'or 4N ayant

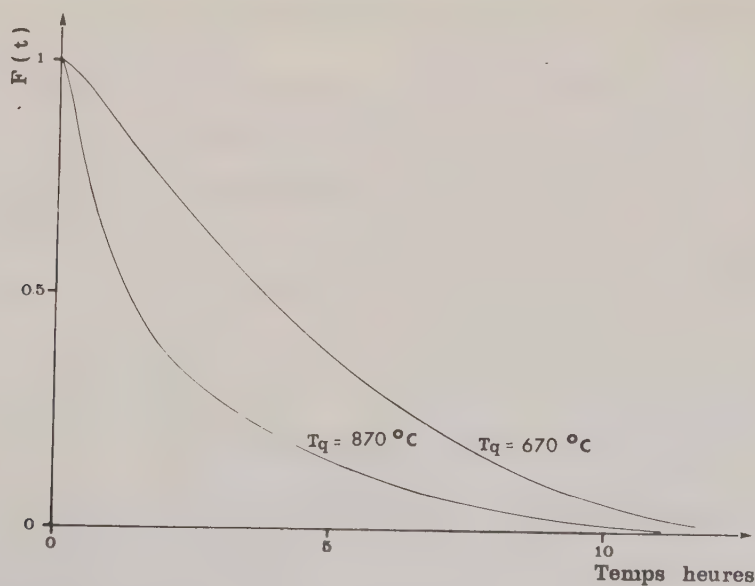


FIGURE 14 : INFLUENCE DES TEMPERATURES DE TREMPÉ

Echantillons 4N trempés avec $V_q \geq 60000\text{ °C/sec}$ - $T_a = 25\text{ °C}$

subi un recuit préliminaire de 12 heures sous vide secondaire et un recuit de pré-trempe de 3 heures sous argon U purifié. L'épaisseur des plaquettes est de 0,5 mm et la température de revenu de 25°C (FIGURE 14).

● *INFLUENCE DES TEMPERATURES DE REVENU* : La FIGURE 15 correspond à des échantillons d'or 4N de 0,8mm d'épaisseur. La température de trempe est $T_q = 855^\circ\text{C}$.

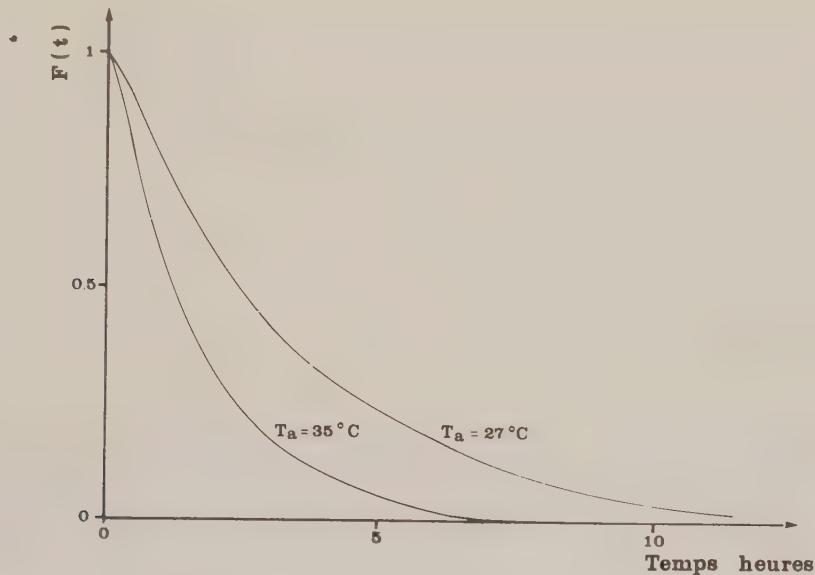


FIGURE 15 : INFLUENCE DES TEMPERATURES DE REVENU

Echantillons 4N trempés avec $V_q \approx 30000^\circ\text{C/sec}$ - $T_q = 855^\circ\text{C}$

□ *Remarque* : Les exemples pris FIGURES 14 ET 15 sont relatifs à des échantillons d'or 4N. L'influence des T_q et T_a est identique dans le cas de l'or 5N, et ce quelque soit l'épaisseur des échantillons ▯

● *EN RESUME*, l'étude calorimétrique confirme les résultats établis par la résistivité : on trouve bien une élimination moins rapide pour les températures de trempe les plus basses (correspondant à une concentration en lacunes trempées moins forte) et les températures de revenu les plus faibles (correspondant à une mobilité moins grande des lacunes).

1 - 1.2 Influence de la pureté et de la vitesse de trempe

● *ECHANTILLONS D'ÉPAISSEUR 8/10 mm* ($v \approx 30000^\circ\text{C/sec}$)

Si nous considérons deux échantillons de deux puretés différentes, l'élimination est, comme on pouvait s'y attendre, plus rapide dans le cas de l'or 4N que dans celui de l'or 5N. La température de trempe est dans le cas de la FIGURE 16 $T_q = 855^\circ\text{C}$ et $T_a = 25^\circ\text{C}$.

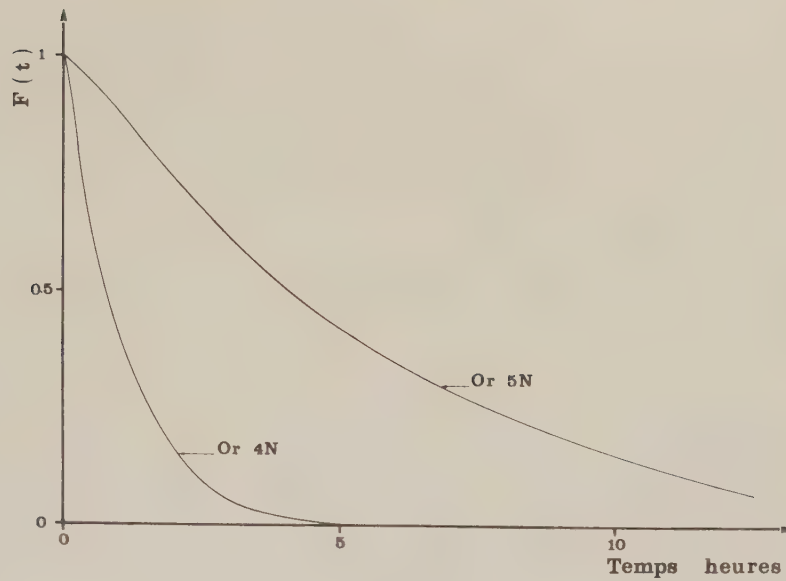


FIGURE 16 : INFLUENCE DE LA PURETE

Echantillons trempés avec $V_q \approx 30000^\circ\text{C}$ - $T_q = 855^\circ\text{C}$ - $T_a = 20^\circ\text{C}$

● ECHANTILLONS D'EPAISSEUR 5/10 mm ($V \geq 60000^\circ\text{C}/\text{sec}$)

Pour la vitesse de trempe V utilisée, on obtient pratiquement les mêmes courbes quelle que soit la pureté des échantillons. Ce résultat est très étonnant: en effet, pour les T_q employées, on devrait obtenir (cf § II-2) deux types d'amas différents. Or, deux types d'amas, correspondant à deux types de puits différents, devraient se traduire par deux cinétiques d'élimination donc deux courbes $F(t)$ bien distinctes telles que celles obtenues (FIGURE 16).

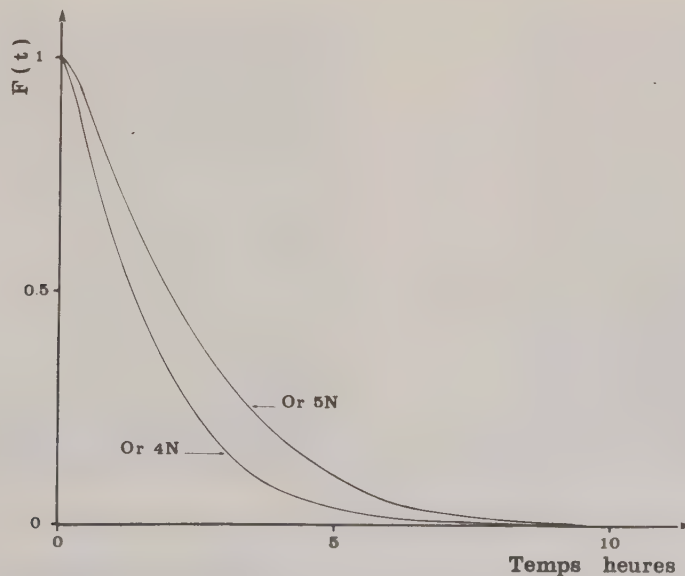


FIGURE 17 : INFLUENCE DE LA PURETE

Echantillons trempés avec $V_q \geq 60000^\circ\text{C}$ - $T_a = 30^\circ\text{C}$

$T_q = 870^\circ\text{C}$ pour l'or 5N et $T_q = 855^\circ\text{C}$ pour l'or 4N

● *CONCLUSION* : Nous avons alors effectué des séries de mesures en faisant varier cette fois la vitesse de trempe V_q . Comme nous le montre la FIGURE 18, la forme de $F(t)$ diffère suivant que la trempe est effectuée avec la vitesse V ou v . On peut donc supposer que la vitesse de trempe détermine l'intervention de puits de nature distincte.

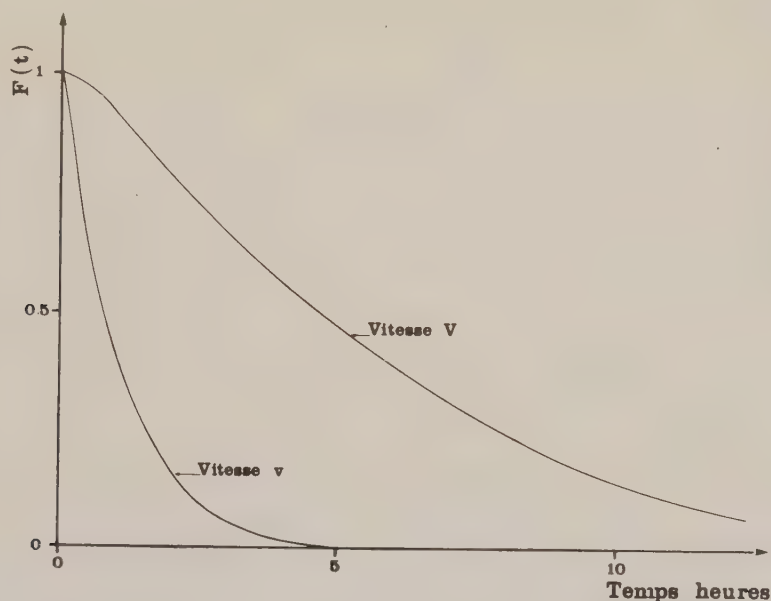


FIGURE 18 : INFLUENCE DE LA VITESSE DE TREMPÉ

Echantillons d'or 4N - $T_q = 855\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
 $V \geq 60000\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$ - $v \simeq 30000\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$

Il apparait donc, que pour des échantillons "impurs", vitesse de trempe et pureté ne sont pas des variables indépendantes. Il nous a semblé alors intéressant d'approfondir ce problème à l'aide de la microscopie électronique afin de déterminer si on pouvait relier dans ce cas l'apparition ou l'absence de tétraèdres non à la pureté mais à la vitesse de trempe [50].

1.2 ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES AMAS FORMES

L'élimination par recuit isotherme des lacunes trempées en forte concentration conduit généralement, dans les métaux à faible énergie de défauts d'empilement à la formation de tétraèdres. De tels défauts ont souvent été observés en microscopie électronique depuis les travaux de SILCOX et HIRSCH [36] sur l'or. L'obtention de ce type de défaut est cependant liée aux conditions expérimentales [51] : COTTERILL et SEGALL [52], après une étude portant sur l'or de deux pure-

tés différentes, ont défini une température critique de trempe T_{crit} , fonction de la pureté du métal employé, au dessus de laquelle les tétraèdres peuvent être observés. La structure finale pour les températures inférieures à T_{crit} présente une grande densité de "black dots" dont la nature exacte n'est pas encore bien élucidée [53], [54]. Notons que, d'après ces auteurs, cette température critique passerait de 825°C environ pour de l'or 5N à une température supérieure au point de fusion pour de l'or à 99,98%.

Or, comme nous l'avons vu dans la FIGURE 17, la cinétique obtenue dans le cas d'un échantillon 4N était comparable, pour une vitesse V , à celle correspondant à des échantillons de pureté spectrographique, cinétique qui devait traduire normalement la formation de tétraèdres [55] : nous avons donc pris comme hypothèse de travail que, même dans le cas d'or "impur", on devait pouvoir obtenir des tétraèdres pour des températures de trempe bien inférieures aux T_{crit} déterminées par COTTERILL et SEGALL, par une simple variation de l'épaisseur des échantillons utilisés.

● VITESSE DE TREMPE $v \approx 30000^\circ\text{C}/\text{sec}$

Pour une même température de trempe $T_q = 855^\circ\text{C}$ et une même température de revenu $T_a = 25^\circ\text{C}$ on observe (PLANCHES 1 ET 2) soit des tétraèdres de défauts d'empilement (Or 5N) soit des "black dots" (Or 4N) ainsi que le laissaient prévoir les conclusions de COTTERILL et SEGALL [52].

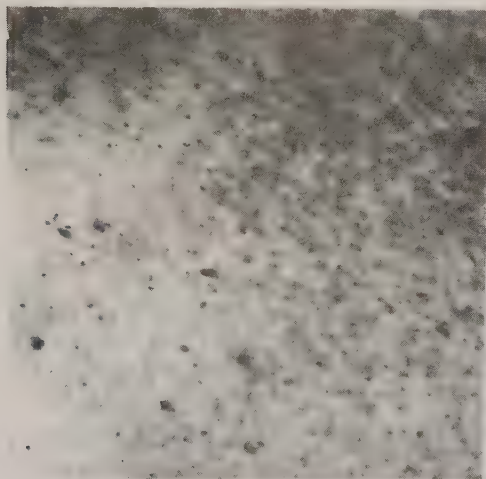


PLANCHE 1 : ECHANTILLON D'OR 4N
 $T_q = 855^\circ\text{C}$ - $T_a = 25^\circ\text{C}$ - $V_q \approx 30000^\circ\text{C}/\text{sec}$
X 160000

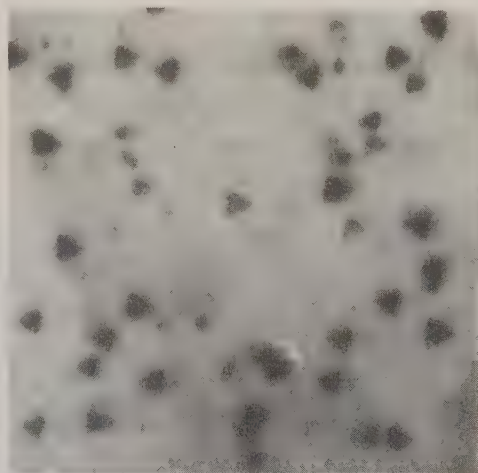


PLANCHE 2 : ECHANTILLON D'OR 5N
 $T_q = 870^\circ\text{C}$ - $T_a = 25^\circ\text{C}$ - $V_q \approx 30000^\circ\text{C}/\text{sec}$
X 160000

● VITESSE DE TREMPE $V \geq 60000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$

On opère ici aussi avec des températures de trempe et de revenu fixes :

■ *Or commercial* : On n'observe plus de "black dots" mais des tétraèdres de défauts d'empilement (PLANCHE 3). Notons que dans ces échantillons les impuretés principales sont : l'argent, le cuivre, le fer et le nickel (cf TABLEAU III-1), c'est à dire des impuretés ayant peu d'influence sur la densité et la nature des défauts formés après revenu dans l'or [27], [56].

■ *Or Johnson Matthey* : On retrouve ici des tétraèdres de défauts d'empilement ; seule la densité est différente de celle obtenue dans le cas d'une vitesse plus faible v (PLANCHE 4).

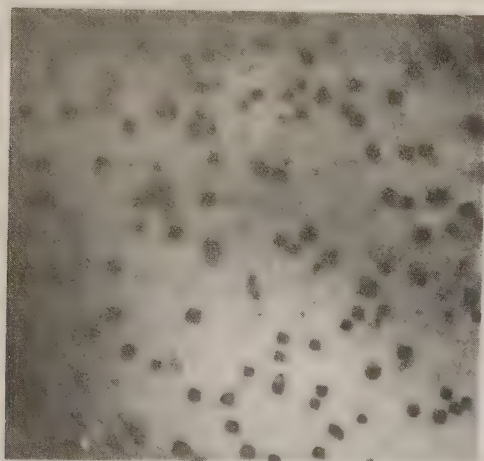


PLANCHE 3 : ECHANTILLON D'OR 4N
 $T_q = 855^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 25^{\circ}\text{C}$ - $V_q \geq 60000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$
X 200000



PLANCHE 4 : ECHANTILLON D'OR 5N
 $T_q = 870^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 25^{\circ}\text{C}$ - $V_q \geq 60000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$
X 200000

● RESULTATS :

Dans le TABLEAU III-1 sont regroupés tous les résultats montrant la variation des défauts observés en fonction de la pureté et de la vitesse de trempe.

Ces résultats ont été obtenus pour une même température de revenu : $T_a = 25^{\circ}\text{C}$; les températures de trempe étaient de 870°C (pour les échantillons 5N), et de 855°C (pour les échantillons 4N).

VITESSE DE TREMPE V_q en degré C/sec	PURETE en %	DEFAUTS OBSERVES	DIMENSION $L(A)_{max}$ en Å	DENSITE $N \times 10^{15}/cm^3$
$v \simeq 30000$	99,99	"Black dots" + qq tétraèdres (2%)	20	50
	99,999	Tétraèdres	250	1,9
$V \geq 60000$	99,99	Tétraèdres + qq "black dots"	100	16
	99,999	Tétraèdres	250	3,9

TABLEAU III - 1
ETUDE DES DEFAUTS OBSERVES EN FONCTION DES VITESSES DE TREMPE

● *CONCLUSION* : Comme les expériences calorimétriques nous l'avaient laissé supposer, la présence des tétraèdres n'est pas incompatible avec une pureté commerciale. Il semble donc, que pour cet or 4N, la structure finale des amas formés ne dépende que des vitesses de trempe réalisées et non des températures de trempe critiques telles que les ont définies COTTERILL et SEGALL. On a, en effet, retrouvé pour des échantillons d'or 4N d'épaisseur 0,5mm une très forte proportion de tétraèdres pour des températures de trempe $T_q = 730^\circ C$ (PLANCHE 5). Il est bien évident que de telles températures sont très inférieures aux températures critiques avancées pour l'or 4N.

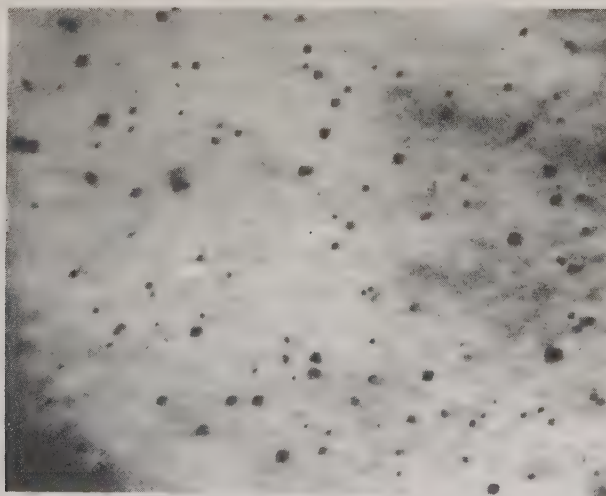


PLANCHE 5 : ECHANTILLON D'OR 4N
 $T_q = 730^\circ C$ - $T_a = 25^\circ C$ - $V_q \geq 60000^\circ C/sec$
Tétrahédres ; $L_{max} \simeq 60 \text{ Å}$ - $N_A \simeq 4.10^{15} cm^{-3}$
"Black dots" : $L \simeq 20 \text{ Å}$ - $N_A \simeq 4.10^{15} cm^{-3}$

De l'étude du TABLEAU III-1 , deux faits expérimentaux ressortent particulièrement :

→ pour une même pureté (99,9%), on observera ou non des tétraèdres suivant que la vitesse de trempe sera V ou v . (cf PLANCHES 5 et 6)

→ pour une même vitesse de trempe (30000°C/sec environ) on observera ou non des tétraèdres suivant la pureté des échantillons . (cf PLANCHES 1 et 2)

Sans prétendre à une compréhension totale de ces phénomènes, nous tenterons d'en donner une explication satisfaisante dans la deuxième partie de ce chapitre.

I-3 CONDITIONS PARTICULIERES DE TREMPES

A coté de l'influence des températures, de la pureté et des vitesses de trempe nous avons mis en évidence deux facteurs qui semblent liés à la pureté et qui peuvent agir d'une manière déterminante sur la cinétique d'élimination des lacunes.

● *INFLUENCE DES TREMPES REPETEEES* : Cette influence est très nette sur des échantillons d'or "impur" trempés avec une vitesse v . Les courbes calorimétriques $F(t)$ font apparaître que le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ qui correspond à $F = 0,5$ croît avec le nombre de trempes qu'a subies l'échantillon. Or l'accroissement de $t_{1/2}$ est toujours lié à une augmentation de la pureté de l'échantillon testé [FIGURE 19].

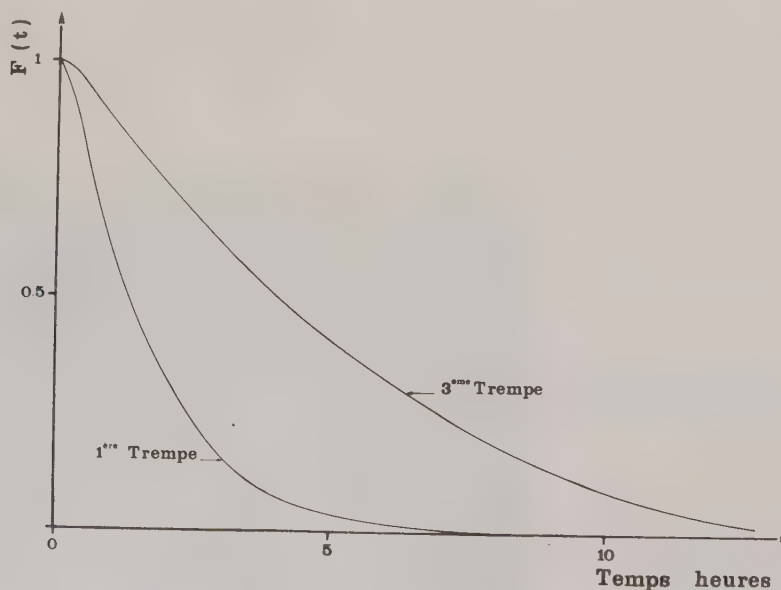


FIGURE 19 : INFLUENCE DE TREMPES REPETEEES

Echantillon 4 N - $T_q = 855\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $V_q \simeq 30000\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$

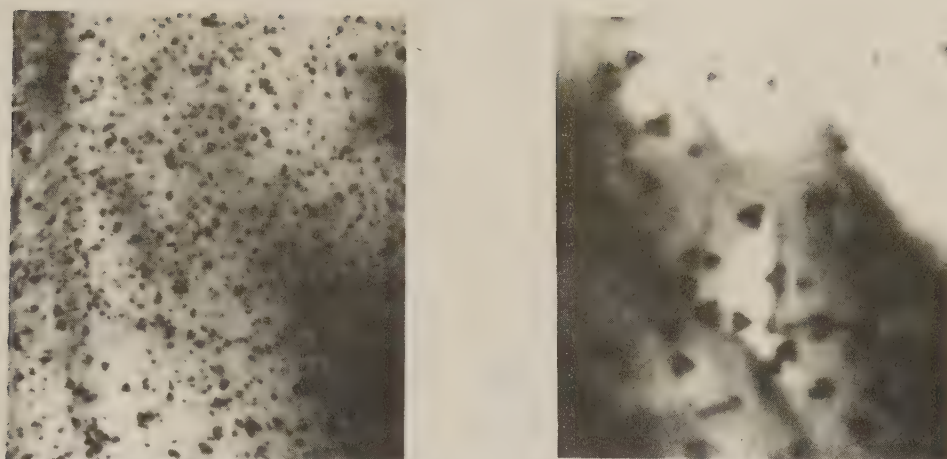


PLANCHE 6 : ECHANTILLON 4N AYANT SUBI DES TREMPES REPETÉES

$T_q = 855^\circ\text{C}$ - $T_a = 25^\circ\text{C}$ - $V_q \simeq 30000^\circ\text{C/sec}$

X 200000

En microscopie électronique un échantillon ayant subi des trempes répétées laisse apparaître une structure complexe comprenant des "black dots", des petites boucles avec apparition de zones couvertes de tétraèdres (PLANCHE 6). Les "black dots" demeurent cependant le type de défaut prédominant [52], [14], [55]. On doit donc admettre que des trempes répétées, accompagnées du cycle de traitements thermiques cités, peuvent conduire à une purification du métal. Ainsi, lors de l'étude cinétique de l'élimination des lacunes sur les black dots (CHAPITRE V), nous n'utiliserons que les résultats se rapportant aux échantillons 4N trempés pour la première fois.

● *INFLUENCE DES ATMOSPHERES DE RECUIT* : Nous avons remarqué, dès le début de cette étude [57] que les courbes calorimétriques étaient totalement différentes suivant les traitements thermiques subis par les échantillons avant la trempe. Ainsi, un traitement thermique (recuit de stabilisation à 1000°C , et recuit dans l'appareil de trempe à la température T_q) effectué à l'air avait pour effet de diminuer notablement l'effet thermique enregistré par rapport au même traitement effectué sous vide ou sous argon U purifié (FIGURE 20).

L'influence, ici encore, est très marquée pour les échantillons d'or "impur". Les courbes $F(t)$ montrent comme au paragraphe précédent un accroissement des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour les échantillons traités à l'air. Un tel effet a été également mis en évidence par résistivité [12], [14], [58].

Il semble que l'on puisse retenir l'hypothèse d'une "purification" du métal liée à la disparition de certaines impuretés sous forme d'oxydes internes ou d'oxydes formés à la surface après "montée" des impuretés durant le recuit.

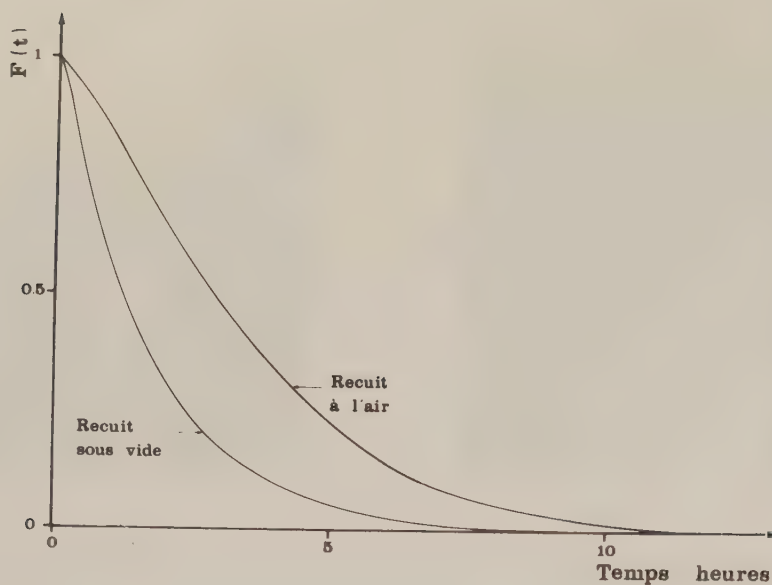


FIGURE 20 : INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE RECUIT

Echantillons d'or 4N - $T_q = 855\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $V_q \geq 60000\text{ }^{\circ}\text{C/sec}$

Ainsi, dans le cas des vitesses de trempe les plus fortes et pour des conditions expérimentales analogues (températures de trempe et de revenu identiques), on constate sur les micrographies correspondant à de l'or préalablement recuit à l'air un accroissement de la taille des tétraèdres et une diminution de leur densité, ce que l'on attribue généralement à une purification (PLANCHES 7 ET 8).



PLANCHE 7 : ECHANTILLON D'OR 4N
RECUIT SOUS VIDE X 160000



PLANCHE 8 : ECHANTILLON D'OR 4N
RECUIT A L'AIR - X 160000

Nous reviendrons au *CHAPITRE V* sur cette importante question mettant en cause le rôle de l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit lors des traitements à l'air.

II - DISCUSSION

Pendant la durée de la trempe, on peut envisager trois possibilités :

- conservation des lacunes à l'état libre
- agglomération d'une partie des lacunes sur des sites atomiques préférentiels (tels que les atomes de certaines impuretés spécifiques)
- disparition définitive d'une partie des lacunes sur des puits fixes (surface, joint de grains ou dislocations).

La première éventualité est à envisager pour une trempe idéale ou encore une trempe effectuée avec une vitesse très rapide. Par contre, si la vitesse de trempe n'est pas suffisante, on pourra envisager l'intervention des deux autres mécanismes.

Sans entrer dans le détail des théories de la nucléation des tétraèdres [22], [23] on peut admettre que, pour qu'il y ait possibilité de formation de tétraèdres, il doit y avoir après trempe conservation des lacunes à l'état libre. Ces lacunes libres peuvent être des mono, des bi, des trilacunes ou encore des amas plus complexes en relation avec la pureté du métal étudié. Ainsi nous devons établir que les conditions expérimentales réalisées lors de l'obtention de tétraèdres tendent toujours à augmenter la probabilité de rester libres pour les lacunes.

II - 1 EXPRESSION DE LA PROBABILITE POUR UNE LACUNE DE RESTER LIBRE APRES TREMPÉ

On peut expliciter la probabilité P pour une lacune de rester libre durant toute la trempe sous la forme [59] :

$$P = (1 - C_s)^n$$

où C_s est la concentration en sites exprimée en fraction atomique et n le nombre de sites distincts visités pendant la trempe [60] :

$$n = C \cdot \bar{m}$$

C est une constante. D'après les calculs de VINEYARD, $C=0,743$ pour les c.f.c. $\bar{m}$ représente le nombre de sauts effectués pendant cette trempe ; on obtient $\bar{m}$ en intégrant numériquement [59] la relation :

$$(III-1) \quad dm = Z v_0 \exp(S^m/k) \exp\left(-\frac{E^m}{kT(t)}\right) dt$$

où Z est la coordinnance

v_0 la fréquence de vibration

S^m et E^m respectivement l'entropie et l'énergie de migration du défaut qui migre.

$T(t)$ température de l'échantillon au temps t est donnée par

$$(III-2) \quad T(t) = T_q - V_q \cdot t$$

les trempes effectuées à partir de T_q sont en effet linéaires.

La concentration en sites $C_s \ll 1$, on peut employer pour calculer P l'expression suivante :

$$(III-3) \quad P \simeq \exp(-0,743 \cdot \bar{m} \cdot C_s)$$

Suivant les échantillons que nous utiliserons, trois cas seront à considérer :

● *PREMIER CAS* : Les seuls sites envisagés sont constitués par les dislocations. C'est le cas d'un métal très pur.

Le nombre de sites introduits par une densité N_d de dislocations (exprimée en cm^{-2}) est donné par :

$$(III-4) \quad C_d = N_d \cdot (v_a)^{\frac{2}{3}}$$

v_a est le volume atomique de l'or.

La probabilité s'écrit dans ce cas :

$$(III-5) \quad P = \exp(-4,9 \cdot 10^{-16} \cdot \bar{m} \cdot N_d)$$

On peut améliorer cette expression en faisant intervenir le volume perturbé v_p autour de la dislocation, ce qui revient à introduire la notion de rayon efficace r_d pour ce défaut linéaire. Dans ces conditions, le nombre de sites à considérer C'_d est supérieur au nombre C_d défini précédemment :

$$C_d' = N_d (v_p)^{\frac{2}{3}} = N_d \left(\frac{4}{3} \pi r_d^3 \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$(III-6) \quad = 0,72 \pi r_d^2 N_d$$

πr_d^2 représente la section efficace de la dislocation.

L'expression de la probabilité devient alors :

$$(III-7) \quad P = \exp(-0,535 \cdot \pi \cdot r_d^2 \cdot N_d \cdot \bar{m})$$

On peut de la même façon exprimer la perte des lacunes sur les dislocations durant la trempe :

$$(III-8) \quad p = \frac{C_0 - \bar{C}}{C_0} = 1 - P = 1 - \exp(-0,535 \cdot \pi \cdot r_d^2 \cdot N_d \cdot \bar{m})$$

C_0 est la concentration à l'équilibre pour T_q

$\bar{C}$ la concentration moyenne après trempe.

□ *Remarques* : → KINO et KOEHLER ont récemment exprimé la perte p pour une trempe linéaire grâce à la relation [16]

$$(III-9) \quad p = 0,8 \pi v t_q b^2 N_d \exp(-E_{iv}^m / kT_q)$$

où t_q est le temps nécessaire à la trempe

b la distance interatomique.

Dans cette expression, la perte est proportionnelle à la densité des dislocations N_d , au temps t et à la constante de diffusion des lacunes à la température de trempe $D_q = v a^2 \exp(-E_{iv}^m / kT_q)$, où a est le paramètre cristallin.

→ L'expression (III-8) est plutôt à rapprocher de l'expression $p(t)$ donnée par WANG, SEIDMAN et BALLUFFI à l'élimination, au temps t , des lacunes sur les dislocations lors d'un revenu isotherme [13]

$$(III-10) \quad p(t) = 1 - \exp\left(\frac{2\pi N_d D_q t}{\ln r_d (\pi N_d)^{1/2}} \right) \quad \nabla$$

● *DEUXIEME CAS* : Les seuls sites envisagés sont constitués par les impuretés actives. C'est le cas d'un métal impur. Si C_i est la fraction atomique des sites correspondant à ces impuretés :

$$(III-11) \quad P = \exp(-0,743 \cdot \bar{m} \cdot C_i)$$

● TROISIEME CAS : Les sites envisagés sont constitués par les deux types de puits précédents.

La probabilité de rester libre pour une lacune sera donnée par la probabilité composée des deux événements : rester libre en présence des dislocations, rester libre en présence des impuretés actives. Donc en supposant que ces deux événements sont indépendants :

$$(III-12) \quad P = \exp(-0,535 \pi r_d^2 N_d \bar{m}) \cdot \exp(-0,743 \bar{m} C_i)$$

Cette formule ne tient pas compte d'autre part d'un mouvement éventuel des dislocations durant la trempe.

II - 2. ETUDE DE P EN FONCTION DE LA PURETE DES ECHANTILLONS ET DES VITESSES DE TREMPEREE REALISEES -

II - 2.1 Cas de l'or pur (99,999%)

Nous supposons que nous avons dans ce cas une nucléation après trempe homogène : les seuls sites à considérer pendant la trempe sont donc les sites introduits par une densité N_d de dislocations. La probabilité de rester libre pour une lacune est donnée par la formule générale (III-3) :

$$P = \exp(-0,743 \cdot \bar{m} \cdot C_s)$$

le nombre de sites sera exprimé par (III-4)

$$C_s = C_d = N_d \cdot (v_d)^{\frac{2}{3}}$$

ou par (III-6)

$$C_s = C_d = 0,72 \cdot \pi \cdot r_d^2 \cdot N_d$$

si on tient compte du rayon efficace de la dislocation. Dans la suite de nos calculs, nous avons pris $r_d = |B| = 2,88 \text{ \AA}$ (B étant le vecteur de Burgers). Cette hypothèse de calcul a été vérifiée expérimentalement par SUN et BAUER [61] et reprise récemment par BALLUFFI [62] pour une compilation de résultats d'autodiffusion dans les c.f.c.

Pour plus de commodité, nous raisonnerons dans ce qui suit en fonction du nombre de sites piègeurs C_s . Il est à noter que pour une même concentration en

sites piègeurs, le fait de tenir compte du rayon de capture r_d de la dislocation fait passer la densité correspondante de N_d à $0,352.N_d$.

La FIGURE 21 représente la variation de la probabilité P en fonction de la vitesse de trempe, pour différentes valeurs de C_s .

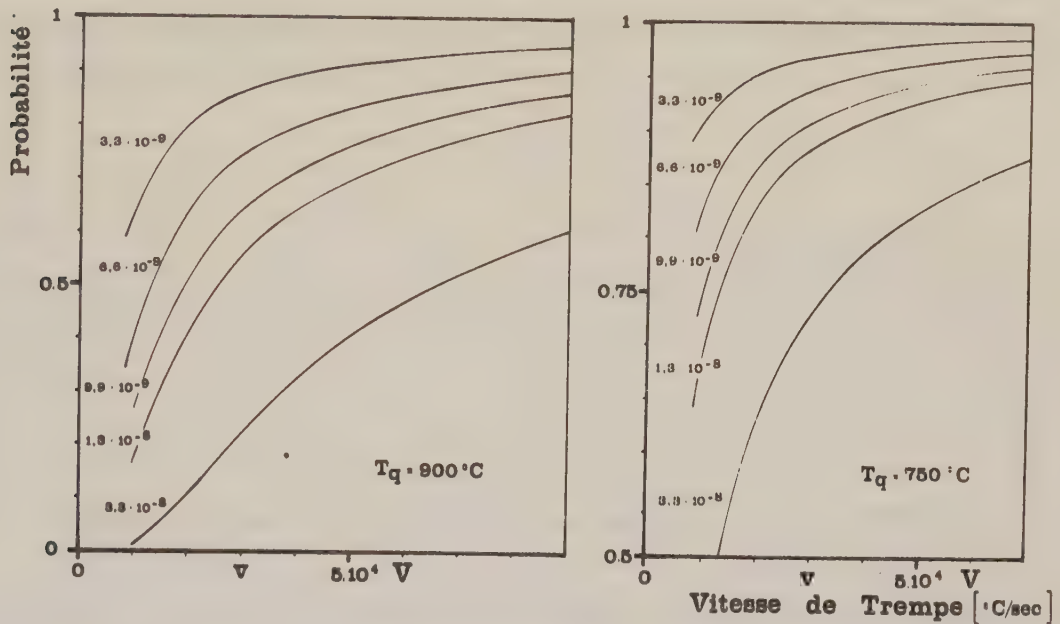


FIGURE 21

VARIATION DE LA PROBABILITE POUR UNE LACUNE DE RESTER LIBRE, EN PRESENCE DE DISLOCATIONS, AVEC LES VITESSES DE TREMPER

● **REMARQUE** : La formule de KINO et KOEHLER (III - 9) donne une perte de lacunes pendant la trempe fonction du produit $D_q t_q$ en accord avec les travaux antérieurs de FLYNN et Al. [63], [64]. Si nous évaluons à partir de cette formule le rapport R de la perte p_2 en lacunes pendant une trempe effectuée avec une vitesse V_2 à la perte p_1 correspondant à une vitesse $V_1 = V_2 \cdot n$ pour une même température de trempe T_q et une même densité de dislocations N_d :

$$(III - 13) \quad R = \frac{p_2}{p_1} = n$$

R ne dépend que du rapport n des deux vitesses et $R > 1$ pour $n > 1$.

Les résultats expérimentaux obtenus par ces auteurs sont cependant en désaccord avec leur formule. Il nous a semblé intéressant de réexaminer leurs résultats en fonction de l'expression que nous donnons des pertes en présence de dislocations (III - 8). Le rapport R est dans ce cas :

$$(III - 14) \quad R = \frac{1 - p_2}{1 - p_1} = \frac{1 - p_2}{1 - (p_2)^{1/n}}$$

nous avons en effet $P(nV) = P(V)^{\frac{1}{n}}$, $\bar{m}$ étant inversement proportionnel à V , on peut écrire $[P]_{T_q, N_d} = \exp(-k/V)$. R dépend dans ce cas de l'échelle de vitesse choisie et de la température de trempe T_q . Les résultats de cette analyse figurent dans le TABLEAU III-2. Les rapports de perte considérés correspondent à une variation de V_q de 20000 à 100000 °C/sec, telle qu'elle est effectivement réalisée dans les expériences de KINO et KOEHLER. Dans ce tableau, les valeurs de R calculées par (III-14) sont les valeurs les plus proches des valeurs expérimentales, lorsqu'on fait, à l'aide de l'ordinateur, un ajustement en prenant N_d comme paramètre.

$R = p_2/p_1$	$T_q = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_q = 800 \text{ } ^\circ\text{C}$
R EXPERIMENTAL	2,8	1,7
R CALCULE PAR (III - 13)	5	5
R CALCULE PAR (III - 14)	2,9	1,6

TABLEAU III-2 : COMPARAISON DES DIFFERENTS RAPPORTS DE PERTE CALCULES

On peut remarquer que le rapport R déterminé à l'aide de la relation (III-14) est une approximation correcte des valeurs expérimentales obtenues pour R , et traduit bien la même évolution avec la température de trempe. Notons que ces valeurs de R obtenues à partir de (III-14) correspondent à une densité de dislocations $N_d = 10^8 \text{ cm}^{-2}$. Les expériences de KINO et KOEHLER ont été effectuées à partir d'échantillons ayant la forme de rubans de 18 cm de longueur et de 0,016 cm d'épaisseur. Les mesures de la densité de dislocations ont été faites par résistivité à partir de trempes à basse température, où la concentration lacunaire est négligeable. Ces auteurs ont ainsi évalué cette densité à environ $3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$. On peut cependant penser que, pour de tels échantillons, la densité en dislocations sera supérieure dans le cas de trempe à plus forte température. Ceci expliquerait la différence obtenue entre la valeur que nous avons utilisée pour obtenir le meilleur ajustement avec les R expérimentaux ($N_d = 10^8 \text{ cm}^{-2}$) et la valeur estimée par KINO et KOEHLER ($N_d \approx 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$).

II-2.2 Cas de l'or "impur" (99,99 %)

Dans ce cas, en plus de l'élimination définitive sur les dislocations, on doit considérer la possibilité d'agglomération des lacunes sur des impuretés "actives" en concentration C_i (C_i étant exprimée en fraction atomique).

Si on suppose qu'en fin de revenu, un tétraèdre formé par nucléation hétérogène a été élaboré à partir d'un site constitué par une impureté active, on a :

$$C_i \leq N_A \cdot v_a$$

où N_A est la densité des tétraèdres formés après revenu (exprimée en cm^{-3}). Le cas $C_i = N_A \cdot V_a$ traduira le fait que tous les tétraèdres ont été formés par nucléation hétérogène.

La probabilité de rester libre pour une lacune en présence d'une concentration C_i en impuretés "actives" est donnée par (III-11) :

$$P = \exp(-0,743 \cdot \bar{m} \cdot C_i)$$

cette probabilité P est fonction de la vitesse de trempe V_q . La FIGURE 22 montre la variation de P en fonction de V_q pour différentes concentrations C_i . Les calculs ont été effectués à partir de données récentes [65] [66] :

$$v_{iv}^o = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

$$E_{iv}^m = 0,90 \text{ eV}$$

$$S_{iv}^f + S_{iv}^m = 2,5 \text{ k}$$

ce qui donne $S_{iv}^m = 1,9 \text{ k}$ en prenant $S_{iv}^f = 0,6 \text{ k}$ (cf. CHAPITRE IV).

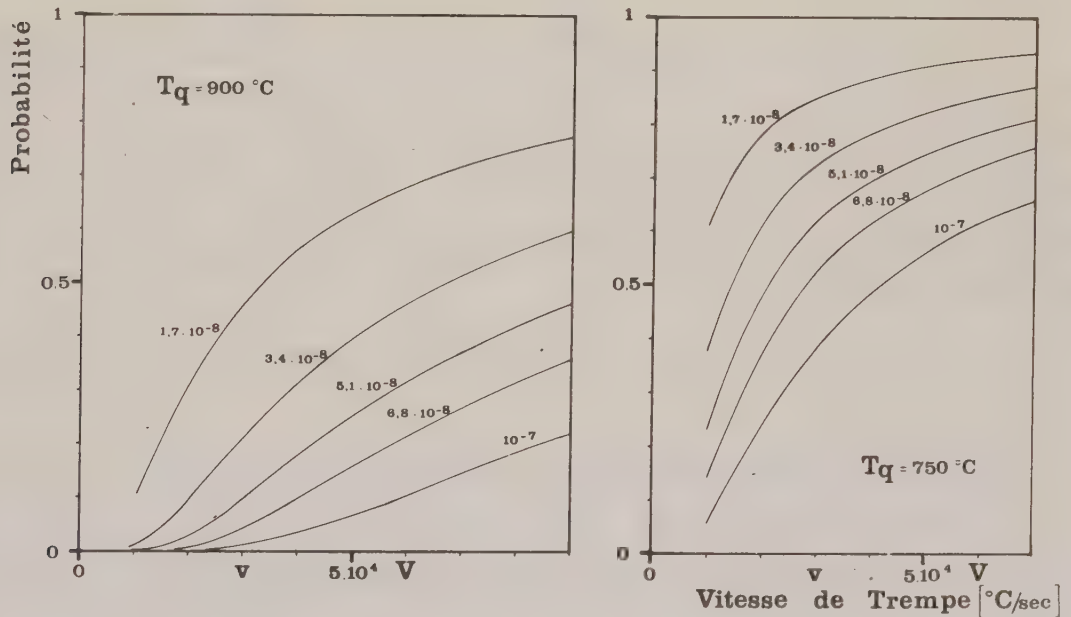


FIGURE 22 : VARIATION AVEC LA VITESSE DE TREMPÉ DE LA PROBABILITE POUR UNE LACUNE DE RESTER LIBRE EN PRESENCE D'IMPURETES -

La probabilité pour une lacune de rester libre pendant la trempe est, en définitive donnée dans le cas de l'or impur par le produit des deux probabilités (III-12) :

$$P = P_1 \cdot P_2 = \exp(-0,535 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N_d \cdot \bar{m}) \cdot \exp(-0,743 \cdot \bar{m} \cdot C_i)$$

P_1 , probabilité de rester libre en présence d'une densité N_d de dislocations. La

FIGURE 21 donne la variation de P_1 en fonction de la vitesse de trempe pour $T_q = 900 \text{ °C}$ et $T_q = 750 \text{ °C}$;

P_2 , probabilité pour une lacune de rester libre en présence d'impuretés. La FIGURE 22 donne la variation de P_2 en fonction de la vitesse de trempe pour les valeurs de T_q : 750 °C et 900 °C.

II-3 APPLICATION A LA DISCUSSION DE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous allons tenter d'expliquer nos résultats à partir des valeurs prises par P dans les différents cas réalisés.

Le calcul de ces probabilités nécessite la connaissance de la densité en dislocations et en impuretés spécifiques. Ne pouvant déterminer ces deux grandeurs par des manipulations directes, nous avons dû nous contenter d'une évaluation indirecte.

II-3.1 Evaluation de la densité N_d des dislocations

Nos micrographies ne nous ayant pas permis de déterminer la densité N_d , plutôt que d'adopter à priori une certaine valeur arbitraire, nous avons préféré tenter d'évaluer, à partir de certains de nos résultats calorimétriques, les densités en dislocations dans le cas de l'or 4N et 5N; Pour ce faire, nous avons comparé les quantités de chaleur obtenues après revenu pour les quatre séries d'échantillons suivantes :

- Or 5N trempé avec la vitesse V (5NV) correspondant à une quantité de chaleur Q_1 ,
- Or 5N trempé avec la vitesse v (5Nv) correspondant à une quantité de chaleur Q_2 ,
- Or 4N trempé avec la vitesse V (4NV) correspondant à une quantité de chaleur Q_3 ,
- Or 4N trempé avec la vitesse v (4Nv) correspondant à une quantité de chaleur Q_4 ,

en déterminant les pertes relatives de 5Nv, 4NV et 4Nv par rapport à 5NV, soient :

$$P_2 = (Q_1 - Q_2)/Q_1$$

$$P_3 = (Q_1 - Q_3)/Q_1$$

$$P_4 = (Q_1 - Q_4)/Q_1$$

En utilisant pour la température de trempe $T_q = 855^\circ\text{C}$ un réseau de courbes analogue à celui de la FIGURE 21, qui donnait la probabilité $P = 1 - p$ pour les lacunes de rester libres en présence de C_d sites piègeurs en fonction de la vi-

tesse de trempe, nous avons obtenu, en ajustant les valeurs de p_2 , p_3 et p_4 , la concentration en sites C_d et par suite N_d , pour chacune des deux puretés employées. Les résultats correspondants figurent dans le TABLEAU III-3.

PERTE RELATIVE PAR RAPPORT A 5NV

	Q en cal/at.g	$P_{\text{experimentale}}$	P_{calculee}	$C_d = C_s$	N_d en cm^{-2}
5NV	2,503			$0,13 \cdot 10^{-7}$	$0,7 \cdot 10^7 *$
5Nv	1,99	20%	17%		$2 \cdot 10^7$
4NV	2,20	12%	11%	$0,20 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^7 *$
4Nv	1,73	31%	29,5%		$3 \cdot 10^7$

TABLEAU III-3

EVALUATION DE LA DENSITE DE DISLOCATIONS PRESENTES DANS NOS ECHANTILLONS

□ *Remarque* : → Nous avons obtenu N_d à partir de C_d grace aux relations :

* (III-6) en prenant $r_d = |B|$,

(III-4) en ne tenant pas compte du rayon de capture.

→ Dans ces calculs nous avons supposé que les pertes constatées par microcalorimétrie provenaient uniquement de l'élimination définitive des lacunes sur les dislocations pendant la trempe, le TABLEAU III-3 indique donc les bornes supérieures pour N_d ∅

● *CONCLUSION* : Les valeurs de N_d obtenues semblent correctes; en effet les valeurs les plus généralement admises varient entre $5 \cdot 10^6$ et $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$ [16] , [66]. Un accroissement pour N_d de 50%, correspondant à une diminution de pureté, paraît normal. Notons qu'une seule détermination directe a été effectuée récemment par microscopie électronique [67] sur de l'or trempé : elle donne pour N_d la valeur $4,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2}$.

II-3.2 Evaluation de la concentration C_i en impuretés actives

On connaît expérimentalement la densité N_A de tétraèdres obtenus après revenu, mais rien ne permet d'affirmer que tous sont dûs à un phénomène de nucléation hétérogène.

On peut tenter d'évaluer C_i en faisant varier certains facteurs expérimentaux tels que la température de trempe ou la température de revenu afin de trouver

dans les variations de N_A une indication nous permettant d'obtenir une bonne approximation de C_i .

En particulier, pour des températures de trempe faibles, la concentration en lacunes est relativement peu élevée, seules les impuretés actives pourront constituer des sites piègeurs préférentiels de par leur potentiel d'interaction, et former ainsi des noyaux dont la croissance aboutira à des tétraèdres. Ainsi, après une trempe à 730 °C, nous avons obtenu une densité en tétraèdres : $N_A = 4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (cf. PLANCHE 5). Dans ces conditions, si l'hypothèse " un tétraèdre correspond à un noyau stable formé autour d'une impureté active" est vérifiée, on doit avoir :

$$\frac{C_i}{v_a} \approx 4.10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

De la même manière, une température de revenu plus élevée, en augmentant le nombre de sauts des lacunes, permettra une agglomération plus sélective sur les impuretés spécifiques, ce qui se traduit bien par une diminution de la densité des tétraèdres formés. Pour une température de revenu $T_a = 30 \text{ °C}$ et une température de trempe $T_q = 855 \text{ °C}$, on trouve $N_A \approx 2,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$, soit :

$$\frac{C_i}{v_a} \approx 2,5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

Il faut noter le peu de précision de la détermination de la densité N_A , ce qui entraîne une évaluation de la concentration C_i assez grossière.

Nous prendrons pour la suite de nos calculs $C_i/v_a = 3.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ soit :

$$C_i = 0,51.10^{-7}$$

C_i est alors exprimé en fraction atomique.

II-3.3 Evaluation de P dans le cadre de nos manipulations

Nous prendrons l'exemple d'une trempe effectuée à partir de $T_q = 855 \text{ °C}$. Nous étudierons, pour chacune des puretés 5N et 4N et pour les deux vitesses de trempe v et V utilisées, les différentes probabilités :

- P_1 , probabilité pour une lacune de rester libre en présence de dislocations,
- P_2 , probabilité de rester libre en présence d'impuretés actives,
- P , probabilité globale pour la lacune de rester libre durant la trempe.

Ces différents résultats figurent dans le TABLEAU III-4.

C_s	ECHANTILLONS	P_1	P_2	$P = P_1 * P_2$
$C_d = 0,13 \cdot 10^{-7} \begin{cases} N_d = 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \\ N_d^* = 0,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \end{cases}$	5Nv	0,68	1	0,68
	5NV	0,85	1	0,85
$C_d = 0,20 \cdot 10^{-7} \begin{cases} N_d = 3 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \\ N_d^* = 1,05 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \end{cases}$ $C_i = 0,51 \cdot 10^{-7} \quad N_A = 3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	4Nv	0,55	0,22	0,12
	4NV	0,74	0,53	0,39

TABLEAU III-4
EVALUATION DE LA PROBABILITE POUR UNE LACUNE DE RESTER LIBRE PENDANT LA TREMPÉ

□ *Remarques* : → Pour $T_q = 855 \text{ } ^\circ\text{C}$, le nombre de sauts effectués pendant la trempe est :

$$\bar{m} = 4 \cdot 10^7 \text{ pour la vitesse } v \approx 30000 \text{ } ^\circ\text{C/sec};$$

$$\bar{m} \leq 1,7 \cdot 10^7 \text{ pour la vitesse } V > 60000 \text{ } ^\circ\text{C/sec}.$$

→ Les valeurs N_d^* sont obtenues à partir de C_d en tenant compte du rayon de capture $r_d = |B| \varnothing$

II-3.4 Discussion

Il faut insister encore une fois sur le fait que, dans tous les calculs, on est parti de l'hypothèse que, seules les lacunes définitivement perdues durant la trempe sur les dislocations, joints de grains, etc .., ne participent pas au revenu, donc au bilan thermique. Dans ces conditions, les résultats figurant dans le TABLEAU III-4, bien qu'entachés d'un fort pourcentage d'erreur, peuvent nous permettre d'expliquer nos résultats expérimentaux.

● *POUR L'OR 5N*, dans le cas des deux vitesses de trempe réalisées, la probabilité pour une lacune de rester libre durant la trempe est assez élevée pour permettre la formation de tétraèdres, si l'on suppose une nucléation homogène. Si on suppose au contraire une nucléation hétérogène sur des sites préférentiels, en tenant compte de la concentration déjà utilisée en impuretés actives $C_i = N_A \cdot v_a$, la probabilité P devient égale à 0,25 pour une vitesse v et environ 0,45 pour une vitesse V .

● *POUR L'OR 4N*, Il semble bien que, pour la vitesse v , la probabilité P ne soit pas assez forte pour obtenir une concentration suffisante en lacunes libres. Dans ces conditions on peut admettre qu'il n'y aura pas formation des noyaux stables à partir desquels pourront se développer les tétraèdres.

Pour la vitesse V, la concentration en lacunes libres après trempe est suffisante pour former ces noyaux. Pour cette pureté il est vraisemblable que la nucléation hétérogène joue un rôle prépondérant. On peut admettre que les noyaux formés sur les impuretés actives sont constitués par des quadrilacunes avec un atome d'impureté relaxé à l'intérieur [40]. Ces noyaux peuvent être formés par la collision des complexes lacune-impureté formés durant la trempe avec les lacunes se trouvant durant le revenu sous forme de mono, bi ou trilacunes [51].

● On peut essayer d'évaluer cette concentration minimale en lacunes libres en regroupant quelques résultats significatifs d'échantillons pour lesquels on possède à la fois les courbes calorimétriques et les micrographies correspondantes (TABLEAU III 5).

T_q en °C	$\bar{m}$	C à l'équilibre	P	C en lacunes libres	DEFAUTS OBSERVES
(855) _{4Nv}	$4 \cdot 10^7$	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,12	$1,8 \cdot 10^{-5}$	PAS DE TETRAEDRES
(730) _{5Nv}	$5 \cdot 10^6$	$0,45 \cdot 10^{-4}$	0,78	$3,5 \cdot 10^{-5}$	TETRAEDRES + QQ "BLACK DOTS"

TABLEAU III - 5

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN LACUNES LIBRES SUR LE TYPE DE DEFAUTS FORMES

Nous aurons donc : $1,8 \cdot 10^{-5} < C_{min} < 3,5 \cdot 10^{-5}$

□ Remarque : Il est intéressant de noter que CHIK a déterminé [30] la concentration minimale en lacunes libres nécessaire à la formation de tétraèdres dans le cas d'une nucléation homogène. Pour une température de revenu de 25 °C, il trouve $2,5 \cdot 10^{-5}$, valeur qui se place dans l'intervalle défini précédemment ✓

II - 4 CONCLUSION

En résumé, nous pouvons dire que chaque fois que les conditions expérimentales permettent d'obtenir une concentration en lacunes libres après la trempe supérieure à C_{min} on pourra obtenir des tétraèdres. Ainsi ce type de défaut peut être envisagé même dans l'or commercial chargé en impuretés, à la seule condition de mettre en oeuvre des vitesses de trempe assez fortes. Ces hypothèses sont en accord qualitatif avec les résultats obtenus récemment par microscopie électronique par MANCINI [68] qui montre la possibilité d'une variation dans le type des défauts observables avec les vitesses de trempe réalisées dans le cas d'or 5N.

Notons enfin que l'apparition des tétraèdres est peut-être favorisée par des contraintes de trempe [69] qui, si elles sont de nature hydrodynamique, doivent être plus fortes dans des échantillons de faible épaisseur. Il faut cependant remarquer que nous n'avons jamais observé dans aucun des échantillons étudiés une densité anormale de dislocations.

QUATRIEME CHAPITRE

DETERMINATION DES PARAMETRES
DE FORMATION E_{1v}^f ET S_{1v}^f - CONCENTRATION
LACUNAIRE APRES TREMPE

Le microcalorimètre utilisé comme intégrateur nous permettra d'atteindre les paramètres de formation.

Leur détermination exacte nécessite par ailleurs l'emploi de la microscopie électronique comme technique de contrôle.

Lorsque l'on introduit dans un réseau parfait une concentration atomique C en lacunes, l'enthalpie libre de ce réseau varie de :

$$(IV-1) \quad \Delta G = N.C.\Delta G^f - T.\Delta S_c$$

N est le nombre d'atomes du cristal, ΔG^f l'enthalpie libre de formation de la lacune, ΔS_c l'entropie de configuration obtenue en calculant le nombre de façons de disposer C.N lacunes sur N sites : $\Delta S_c = -N.k [C.\ln C + (1-C) \ln(1-C)]$.

L'étude de ΔG en fonction de C montre que ΔG passe par un minimum qui correspondra au nombre de lacunes en équilibre thermodynamique à la température T :

$$(IV-2) \quad \frac{C}{1-C} = \exp\left(-\frac{\Delta G^f}{k.T}\right)$$

en remarquant que $C \ll 1$ et en remplaçant ΔG^f par sa valeur $\Delta H^f - T.\Delta S^f$:

$$(IV-3) \quad C = \exp\left(\frac{\Delta S^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^f}{k.T}\right)$$

ΔS^f est l'entropie de formation de la lacune et ΔH^f son enthalpie de formation, avec $\Delta H^f = \Delta E^f + P.\Delta v^f$, ΔE^f est la variation d'énergie interne dite énergie de formation, Δv^f correspond au changement de volume dû à la présence des lacunes. A la pression atmosphérique, $\Delta E^f \gg P.\Delta v^f$, et (IV-3) devient :

$$(IV-4) \quad C = \exp\left(\frac{\Delta S^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E^f}{k.T}\right)$$

I - DETERMINATION DIRECTE DE E_{1v}^f ET S_{1v}^f PAR CALORIMETRIE

Par calorimétrie, nous obtenons la quantité totale de chaleur libérée Q donc l'énergie ΔE_e .

Si nous supposons d'une part que l'énergie emmagasinée après trempe est totalement restituée c'est à dire que :

$$(IV-5) \quad \Delta E_e = \Delta E_e$$

et d'autre part que la concentration totale en lacunes retenues par la trempe représente uniquement la concentration en monolacune c'est à dire que :

$$(IV-6) \quad \Delta E_e = C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

où C_{1v} est donné par (IV-4) :

$$C_{1v} = \exp \left(\frac{S_{1v}^f}{k} \right) \cdot \exp \left(- \frac{E_{1v}^f}{k T_q} \right)$$

si T_q est la température de trempe.

Dans ces conditions ΔE_f peut s'écrire en faisant varier T_q :

$$(IV-7) \quad \Delta E_f = A \exp \left(- \frac{B}{T_q} \right)$$

$$\text{où} \quad A = E_{1v}^f \exp \left(\frac{S_{1v}^f}{k} \right) \quad \text{et} \quad B = \frac{E_{1v}^f}{k}$$

De la représentation des droites expérimentales $\ln \Delta E_f = f \left(\frac{1}{T_q} \right)$ on pourra déduire à la fois la valeur de l'énergie de formation E_{1v}^f à partir de la pente et de l'entropie de formation S_{1v}^f à partir de l'abscisse ou l'ordonnée à l'origine.

I-1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

La puissance calorifique $W(t)$ provoquée par l'élimination des lacunes lors du revenu vérifie l'équation de Tian. Dans ces conditions la chaleur dégagée Q sera (cf. § III-2 - CHAPITRE II) :

$$(IV-8) \quad Q = \int_{t_0}^{t_f} W(t) dt = \frac{p}{g} \frac{[Aire]_{t_0}^{t_f}}{v} = \frac{p}{g} \cdot \frac{A}{v}$$

on obtient Q en calories en exprimant p/g en cal. sec⁻¹. mm⁻¹, l'aire en mm² et v en mm. sec⁻¹.

La quantité de chaleur dégagée rapportée à un atome-gramme sera :

$$(IV-9) \quad q = \frac{Q \cdot M}{m}$$

M est la masse atomique de l'or
 m la masse de l'échantillon.

On constate (FIGURE 23) que, si T_q est la température exacte de trempe et q la quantité de chaleur mesurée exprimée en cal/atome-gramme, on a bien une loi de la forme (IV-7) [70]

$$q = A \exp \left(- \frac{B}{T_q} \right)$$

(IV-10)

$$\ln q = - \frac{E_{1v}^f}{R \cdot T_q} + \frac{S_{1v}^f}{R} + \ln E_{1v}^f$$

en exprimant T_q en Kelvin, $R = 1,987$ cal/degré.atome-gramme.

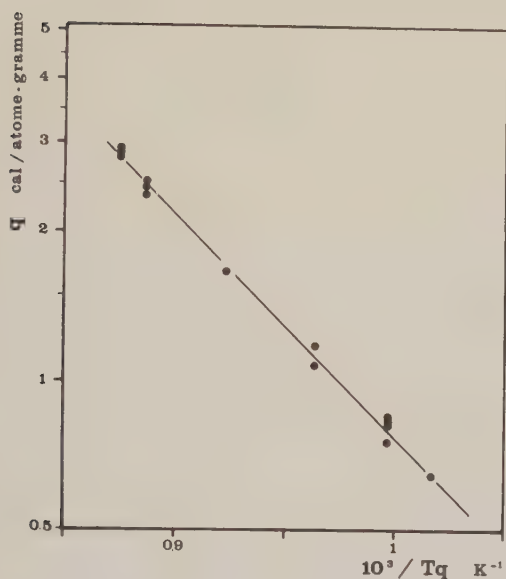


FIGURE 23 ; VARIATION DE $\ln q = f(1/T_q)$

La pente de la droite obtenue permet de déterminer :

$$E_{1v}^f = 21,16 \text{ kcal}$$

soit

$$E_{1v}^f = 0,92 \text{ eV}$$

et l'abscisse à l'origine :

$$\frac{S_{1v}^f}{R} = 0,4$$

La concentration en lacunes peut alors se mettre sous la forme :

$$C(T) = 1,5 \exp\left(-\frac{21160}{R \cdot T}\right) \quad \text{soit} \quad C(T) = 1,5 \exp\left(-\frac{0,92}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann.

□ *Remarque* : Il est intéressant de calculer la concentration C_m correspondant au point de fusion T_m afin de pouvoir comparer les valeurs obtenues par les mesures à l'équilibre . Les résultats précédents conduisent à :

$$C_m = 5,15 \cdot 10^{-4}$$

valeur que l'on peut rapprocher des C_m rapportés dans le § II-1. du CHAPITRE I

1-2 PRECISION DES MESURES

● *EVALUATION DE L'ERREUR SUR E_{iv}^f* : Elle provient à la fois de l'erreur sur q et de celle sur la température de trempe exacte.

■ *Erreur sur q* :

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{\Delta m}{m}$$

→ les pesées sont effectuées sur une balance Sartorius donnant une précision de l'ordre de 1/50 mg. Les masses des échantillons sont toujours supérieures à 7g : $\Delta m/m < 2.10^{-5}$.

→ L'erreur sur la quantité de chaleur Q mesurée est donnée par :

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{\Delta(p/g)}{p/g} + \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta v}{v}$$

L'erreur sur p/g est inférieure à 0,5% (cf. § IV-1.3 du CHAPITRE II).

L'aire A est la somme des deux aires a et α (FIGURE 24). α correspond à la quantité de chaleur dégagée lors du rattrapage en température de l'échantillon.

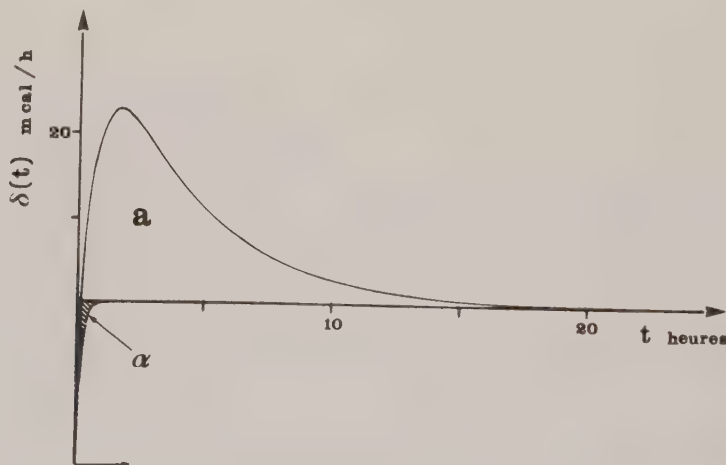


FIGURE 24 ; EXEMPLE DE THERMOGRAMME

$T_q = 870 \text{ }^{\circ}\text{C}$ - $T_a = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Pour évaluer ces aires nous disposons de deux méthodes : utilisation d'un planimètre et utilisation d'un programme d'exploitation des courbes (cf. ANNEXE 1), qui calcule cette surface A à l'aide de la méthode de Simpson à partir des données numériques. Ainsi, on peut évaluer l'erreur sur a à environ 1% et celle sur α sera nettement majorée par 50%. En prenant l'exemple d'un revenu à $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les sensibilités utilisées : $a = 2000 \text{ mm}^2$ et $\alpha = 20 \text{ mm}^2$. L'erreur sur A sera de 30 mm^2 soit 1,5%.

$\Delta v/v$ représente l'erreur faite sur la vitesse de déroulement du papier ; elle est négligée le plus souvent. Nous l'avons prise égale à 0,5%.

Ainsi, q sera déterminé avec une précision supérieure à 3%.

■ *Erreur sur T_q* : Elle est inférieure à 2% (cf. § IV-2 du CHAPITRE II)

■ On pourra alors admettre que la détermination de E_{iv}^f sera effectuée à 5% près. Ainsi :

$$E_{iv}^f = (0,92 \pm 0,05) \text{ eV}$$

● *REMARQUES* : Nous préciserons ici quelques conditions expérimentales adoptées en vue d'obtenir une meilleure précision.

■ Il est généralement admis que les mesures calorimétriques présentent deux désavantages : pour des T_q élevées, pour lesquelles l'énergie stockée est importante, il peut se produire une perte de lacunes durant la trempe, alors que pour les basses T_q , où les pertes sont moins notables, la quantité de chaleur dégagée devient difficile à mesurer. Nous nous sommes donc attachés, d'une part à augmenter les vitesses de trempe, en opérant sur des échantillons de 5/10 mm d'épaisseur lors des trempes à haute température, et d'autre part à améliorer la sensibilité de notre microcalorimètre afin de pouvoir facilement atteindre des températures de trempe de l'ordre de 700°C. En opérant dans ces conditions nous avons vérifié que les concentrations en lacunes dépendaient bien, comme on s'y attendait de la vitesse de trempe dans le cas de températures de trempe élevées. En effet, alors qu'à basse température la totalité des lacunes se trouve être bloquée indifféremment dans les échantillons de 0,8 ou 0,5 mm d'épaisseur il n'en était plus de même aux alentours de 800°C. Les valeurs adoptées pour les températures les plus hautes se rapportent à l'épaisseur la plus faible pour laquelle les vitesses de trempe sont les meilleures; pour ces températures les échantillons de 0,8 mm conduisent systématiquement à des concentrations inférieures.

■ Nous avons vu au paragraphe précédent que l'erreur faite sur la détermination de l'aire du thermogramme provient pour une grande part de α . Les températures de revenu doivent être choisies dans le but de minimiser l'erreur sur la correction à apporter aux débuts des courbes. Il n'est cependant pas souhaitable d'opérer à des températures trop basses car, dans ce cas, la mobilité des lacunes étant trop faible, les phénomènes sont dilués sur des temps très longs, ce qui diminue la précision des mesures. Pour l'or 5N la meilleure température d'étude est $T_a = 25^\circ\text{C}$. Par suite de la présence d'impuretés qui accélèrent le revenu, cette température est abaissée à 20°C pour l'or 4N.

II - DISCUSSION DES HYPOTHESES ADOPTEES

LORS DU CALCUL DE E_{1v}^f ET S_{1v}^f

La détermination des différents paramètres de formation s'appuie sur les deux hypothèses suivantes :

- *HYPOTHESE A : Les défauts trempés sont exclusivement des monolacunes en concentration C_{1v} . L'énergie emmagasinée après trempe sera :*

$$\Delta E_e = C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

- *HYPOTHESE B : Toute l'énergie emmagasinée après trempe ΔE_e a été effectivement restituée durant le revenu :*

$$\Delta E_f = \Delta E_e$$

Dans ces conditions nous avons :

$$\Delta E_f = C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

avec :

$$C_{1v} = \exp\left(\frac{S_{1v}^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^f}{k \cdot T}\right)$$

On peut alors se poser le problème de la justification de telles hypothèses :

■ Peut-on négliger, pour la gamme des températures utilisées, la contribution des bilacunes dans l'expression de l'énergie emmagasinée ΔE_e ? (*HYPOTHESE A*)

■ Par ailleurs, l'étude expérimentale faite au *CHAPITRE III* a confirmé, dans le cas de températures de trempe assez élevées, la présence d'amas (tétraèdres ou "black dots") en fin de revenu. Peut-on négliger, dans ce cas, la contribution énergétique des lacunes dans de tels amas, lors du bilan thermique ? (*HYPOTHESE B*)

II - 1 HYPOTHESE A : PROBLEMES INHERENTS A LA TREMPE

Il s'agit d'étudier dans quelles conditions la concentration en lacunes trempées peut être assimilée à C_{1v} . En admettant pour simplifier que seules les bilacunes peuvent atteindre des concentrations appréciables, on devra calculer C_{1v} , C_{2v} et discuter les valeurs obtenues pour le rapport C_{2v}/C_{1v} lorsqu'on fait varier l'énergie de liaison E_{2v}^b .

Nous étudierons dans un premier temps le cas des vitesses de trempe infinies, qui permettent d'assimiler les concentrations après trempe C_{1v} et C_{2v} aux concentrations à l'équilibre C_{1v}^o et C_{2v}^o . (FIGURE 25)

Nous verrons que le problème se complique lorsque l'on fait intervenir des vitesses de trempe finies, ce qui nécessitera une nouvelle évaluation du rapport C_{2v}/C_{1v} qui diffèrera de C_{2v}^o/C_{1v}^o .

II - 1 . 1 Détermination des concentrations lacunaires dans le cas de vitesses de trempe infinies

Dans un métal en équilibre à la température T_q la concentration lacunaire est donnée par :

$$(IV - 11) \quad C^o(T) = C_{1v}^o + 2 C_{2v}^o$$

avec :

$$(IV - 12) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{1v}^o = \exp\left(\frac{S_{1v}^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^f}{k \cdot T_q}\right) \\ C_{2v}^o = \frac{Z}{2} \cdot \exp\left(\frac{S_{2v}^f}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{2v}^f}{k \cdot T_q}\right) \end{array} \right.$$

Z est la coordinance du métal étudié (pour l'or $Z = 12$) .

$$(IV - 13) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{2v}^f = 2 E_{1v}^f - E_{2v}^b \\ S_{2v}^f = 2 S_{1v}^f - S_{2v}^b \end{array} \right.$$

S_{2v}^b est l'entropie de liaison de la bilacune, c'est une quantité négative.

E_{2v}^b est l'énergie de liaison de la bilacune, c'est une quantité positive.

Ainsi :

$$C_{2v}^o = 6 C_{1v}^{o2} \exp\left(\frac{\Delta S_{2v}}{k}\right) \cdot \exp\left(\frac{E_{2v}^b}{k \cdot T_q}\right)$$

où $\Delta S_{2v} = - S_{2v}^b$ représente l'accroissement d'entropie de vibration dû à la formation de la bilacune. Cette quantité est très mal connue. On peut l'estimer, d'une manière assez grossière, théoriquement [71] : on prend couramment $\Delta S_{2v}/k=0$ pour effectuer les calculs. Dans ces conditions C_{2v}^o devient :

$$(IV-14) \quad C_{2v}^o = 6 C_{1v}^{o2} \exp\left(\frac{E_{2v}^b}{k \cdot T_q}\right)$$

et le rapport C_{2v}^o/C_{1v}^o :

$$(IV-15) \quad \frac{C_{2v}^o}{C_{1v}^o} = 6 C_{1v}^o \exp\left(\frac{E_{2v}^b}{k \cdot T_q}\right)$$

● **CALCUL EXPERIMENTAL** : Dans le TABLEAU IV - 1 nous avons reporté les valeurs obtenues pour C_{1v}^o , C_{2v}^o et C_{2v}^o/C_{1v}^o à partir des valeurs de E_{1v}^f et S_{1v}^f déterminées au § 1-1. Ces calculs ont été effectués pour des températures de trempe comprises entre 600 et 1000 °C, et pour $E_{2v}^b = 0,1 - 0,2$ et 0,3 eV.

$T_q(^{\circ}C)$	$E_{2v}^b = 0,1 \text{ eV}$			$E_{2v}^b = 0,2 \text{ eV}$		$E_{2v}^b = 0,3 \text{ eV}$	
	C_{1v}^o	C_{2v}^o	C_{2v}^o/C_{1v}^o	C_{2v}^o	C_{2v}^o/C_{1v}^o	C_{2v}^o	C_{2v}^o/C_{1v}^o
600	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
700	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
800	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
900	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
1000	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$

TABLEAU IV - 1

EVALUATION DES CONCENTRATIONS LACUNAIRES APRES TREMPER DANS LE CAS DE VITESSES INFINIES

● **DISCUSSION** : Les valeurs obtenues pour le rapport C_{2v}^o/C_{1v}^o montrent que, dans la gamme des T_q qui nous intéressent (700 °C - 900 °C), on peut prendre $C(T) = C_{1v}^o$: dans les conditions les plus défavorables ($E_{2v}^b = 0,3 \text{ eV}$ - $T_q = 900 \text{ }^{\circ}C$) le rapport C_{2v}^o/C_{1v}^o n'est que de 2%. L'hypothèse A est donc vérifiée.

II - 1.2 Détermination des concentrations lacunaires après trempe dans le cas de vitesses de trempe finies

Lorsque l'échantillon est rapidement refroidi, les défauts se trouvent en sursaturation et auront tendance à s'agglomérer, si les énergies de liaison sont positives. En effet, pour des vitesses de trempe finies, le nombre de sauts que peut effectuer une lacune durant la trempe peut être supérieur au nombre de sauts nécessaire à cette lacune pour rencontrer un autre défaut. Cet effet a été étudié par plusieurs auteurs [51], [72], [73]. Le cas le plus souvent envisagé est la formation de bilacunes à partir de monolacunes. Certains auteurs ont considéré le cas plus général de multilacunes [73].

La FIGURE 25 donne la variation de C_{lv} et C_{2v} en fonction du temps pendant la trempe si on suppose qu'aucune perte n'a lieu. Avant la trempe, les mono et les bilacunes sont en équilibre thermique à la température T^* . La formation et l'éclatement des bilacunes durant la trempe ont été traités analytiquement pour la première fois par KOEHLER et BAUERLE [74]. Ils mettent en évidence une température T^* au dessus de laquelle les mono et les bilacunes sont en équilibre thermique les unes avec les autres. Au dessous de T^* les monolacunes ne se meuvent pas assez rapidement pour qu'une concentration de bilacunes en équilibre puisse exister.

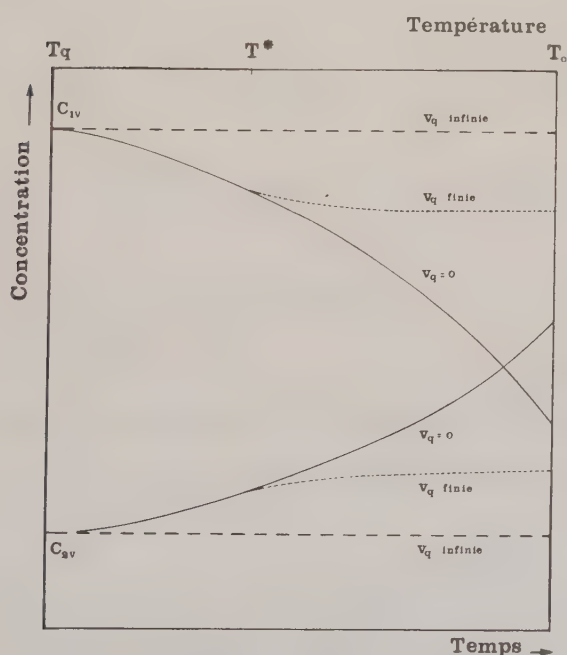


FIGURE 25
EVOLUTION SCHEMATIQUE DES CONCENTRATIONS
LACUNAIRES AU COURS DE LA TREMPÉ [51]

● *EVALUATION THEORIQUE* : Sous sa forme la plus générale, l'équation cinétique régissant ce type de phénomène peut s'écrire :

$$(IV-16) \quad \frac{dC_{jv}}{dt} = \sum_{m,n} A_{mn} \cdot C_{mv} \cdot C_{nv} \cdot \exp\left(-\frac{E_{mn}}{k \cdot T_q}\right)$$

où C_{jv} est la concentration en amas contenant j lacunes.

A_{mn} contient trois facteurs : la fréquence de vibration atomique ν , un facteur d'entropie et un facteur de coordination.

E_{mn} correspond à une énergie d'activation : elle peut être représentée par une énergie de migration ou par une combinaison énergie de migration - énergie de liaison.

Dans le cas simple, où seules existent des mono et des bilacunes sans perte durant la trempe, l'équation (IV-16) s'écrit :

$$(IV-17) \quad \frac{dC_{1v}}{dt} = -2 \cdot A_{11} \cdot C_{1v}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m}{k \cdot T_q}\right) + 2 \cdot A_2 \cdot C_{2v} \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m + E_{2v}^b}{k \cdot T_q}\right)$$

ou encore :

$$(IV-18) \quad \frac{dC_{1v}}{dt} = -168 \cdot \nu \cdot C_{1v}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m}{k \cdot T_q}\right) + 28 \cdot \nu \cdot C_{2v} \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m + E_{2v}^b}{k \cdot T_q}\right)$$

avec :

$$C_{1v} + 2 C_{2v} = C_v = \text{cste}$$

Dans le cas de trempes linéaires, la température au temps t est donnée par :

$$(IV-19) \quad T(t) = T_q - V_q t$$

T_q est la température de trempe

V_q la vitesse de trempe.

L'équation (IV-18) n'est pas linéaire ; elle a été résolue par FUJIWARA [75] qui a vérifié numériquement que :

→ à haute température où les défauts s'associent et se dissocient rapidement les concentrations en mono et bilacunes suivent bien la relation (IV-14)

$$C_{2v} = 6 C_{1v}^2 \cdot \exp\left(\frac{E_{2v}^b}{k T_q}\right)$$

→ il existe une température T^* à partir de laquelle la distribution en mono et bilacune devient constante.

Donc, connaissant T^* et le rapport C_{2v}/C_{1v} en fonction du temps ou de la tem-

pérature, on pourra déterminer la valeur de C_{2v}/C_{1v} après trempe pour une vitesse V_q et une température T_q données.

● *EVALUATION EXPERIMENTALE DE T^** : Une estimation de T^* peut être obtenue simplement en remarquant que la vitesse à laquelle disparaissent les lacunes pour donner des bilacunes est toujours inférieure au premier terme de l'équation (IV-18) :

$$- 168 \cdot v \cdot C_{1v}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m}{k \cdot T}\right)$$

D'autre part, la vitesse dC_{1v}/dt peut être obtenue en différentiant l'équation d'équilibre (IV-14), soit :

$$\left(\frac{dC_{1v}}{dt}\right)_{eq} = - \frac{12 \cdot C_{1v}^2 \cdot E_{2v}^b \cdot \exp(E_{2v}^b/kT)}{k \cdot T^2 (1 + 24 \cdot C_{1v} \cdot \exp[E_{2v}^b/kT])} \cdot \frac{dT}{dt}$$

La température critique T^* est alors atteinte lorsque :

$$(IV-20) \quad \left(\frac{dC_{1v}}{dt}\right)_{eq} = - 168 \cdot v \cdot C_{1v}^2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{1v}^m}{k \cdot T}\right)$$

d'où on tire T^* :

$$(IV-21) \quad T^* = \frac{E_{2v}^b \cdot \exp[(E_{2v}^b + E_{1v}^m)/kT^*]}{14 \cdot v \cdot k \cdot T^* \sqrt{1 + 48 \cdot C_{1v} \cdot \exp(E_{2v}^b/kT^*)}} \cdot \left(-\frac{dT}{dt}\right)_{T=T^*}$$

Nous avons tracé les courbes $\left[\frac{dT}{dt}\right]_{T=T^*}$ en fonction de la température T^* , en utilisant la relation (IV-21) mise sous la forme :

$$(IV-22) \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T=T^*} = \frac{14 \cdot v \cdot T^{*2} \cdot k \sqrt{1 + 48 \cdot C_{1v} \cdot \exp(E_{2v}^b/kT^*)}}{E_{2v}^b \cdot \exp[(E_{2v}^b + E_{1v}^m)/kT^*]}$$

Ces courbes ont été établies pour deux températures de trempe significatives (700 et 900 °C) et pour les énergies de liaison $E_{2v}^b = 0,1 - 0,2 - 0,3$ eV (FIGURE 26), à partir des données numériques suivantes [65] [66] :

$$v = 1,6 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

$$E_{1v}^m = 0,90 \text{ eV}$$

et des valeurs précédemment déterminées :

$$E_{1v}^f = 0,92 \text{ eV (cf. § 1-6)}$$

$$S_{1v}^f = 0,4 \text{ k (cf. § 1-1)}$$

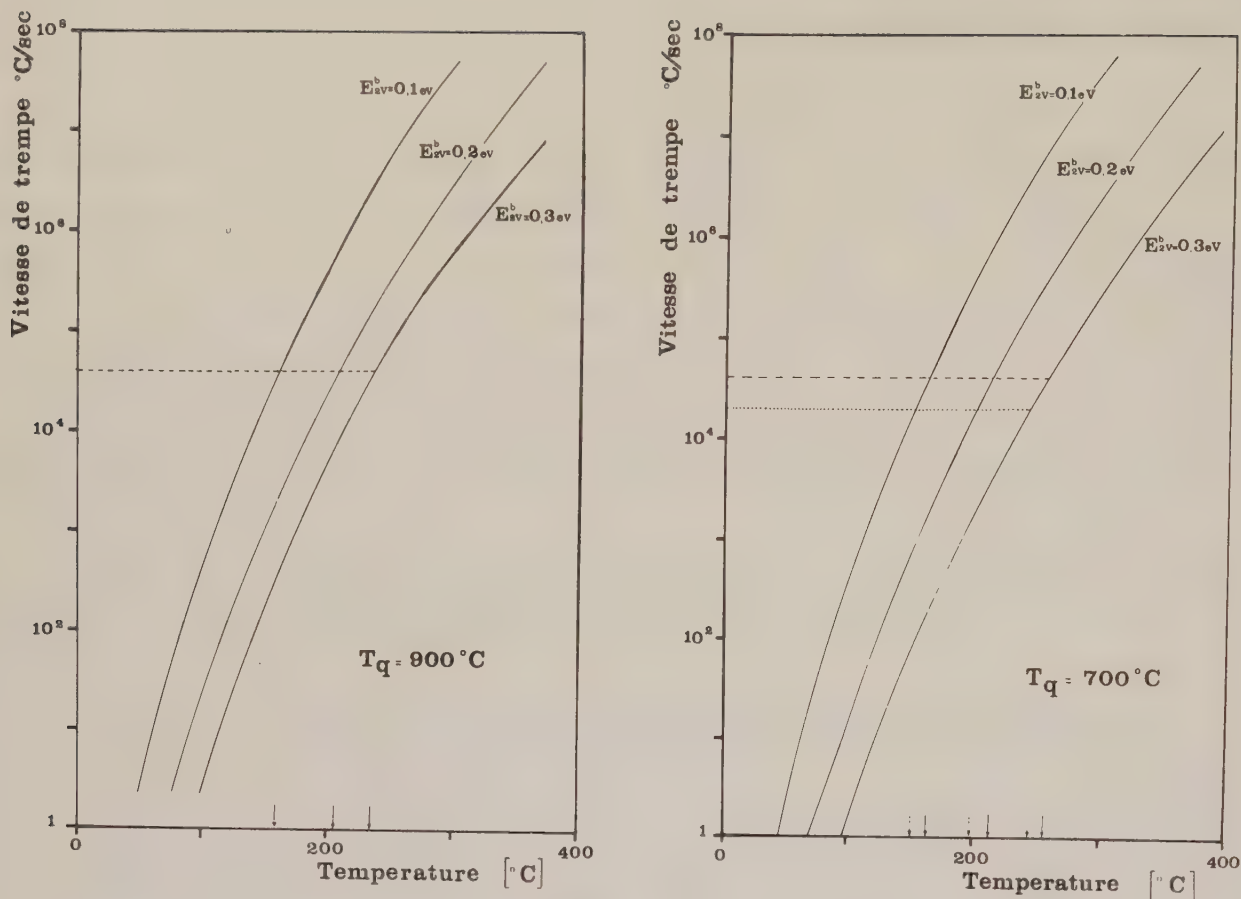


FIGURE 26
EVALUATION DE T^* DANS LE CADRE DE NOS MANIPULATIONS

Pour nos manipulations à haute température ($T_q = 900^\circ\text{C}$), nous avons vu (§ 1-2) qu'il était préférable de travailler sur des échantillons de faible épaisseur, donc trempés avec une vitesse $V_q \geq 60000^\circ\text{C/sec}$. Pour cette vitesse de trempe, nous obtiendrons trois valeurs de T^* correspondant aux trois valeurs de E_{2v}^b envisagées (FIGURE 26).

Pour nos manipulations à basse température ($T_q = 700^\circ\text{C}$), nous avons considéré les deux vitesses employées $v \simeq 30000^\circ\text{C/sec}$ et $V_q \geq 60000^\circ\text{C/sec}$. Pour chacune de ces deux vitesses, nous aurons ici encore trois valeurs pour T^* .

● *EVALUATION EXPERIMENTALE DU RAPPORT C_{2v}/C_{1v} APRES TREMPE* : Nous avons tracé pour les mêmes températures de trempe (700 et 900 °C) les courbes de quasi-équilibre donnant C_{2v}/C_{1v} en fonction de la température critique T^* pendant la trempe correspondant à la relation (IV-14), pour chacune des trois valeurs de E_{2v}^b : 0,1 - 0,2, - 0,3 eV. Les valeurs numériques utilisées sont les mêmes que celles adoptées pour l'évaluation de T^* .

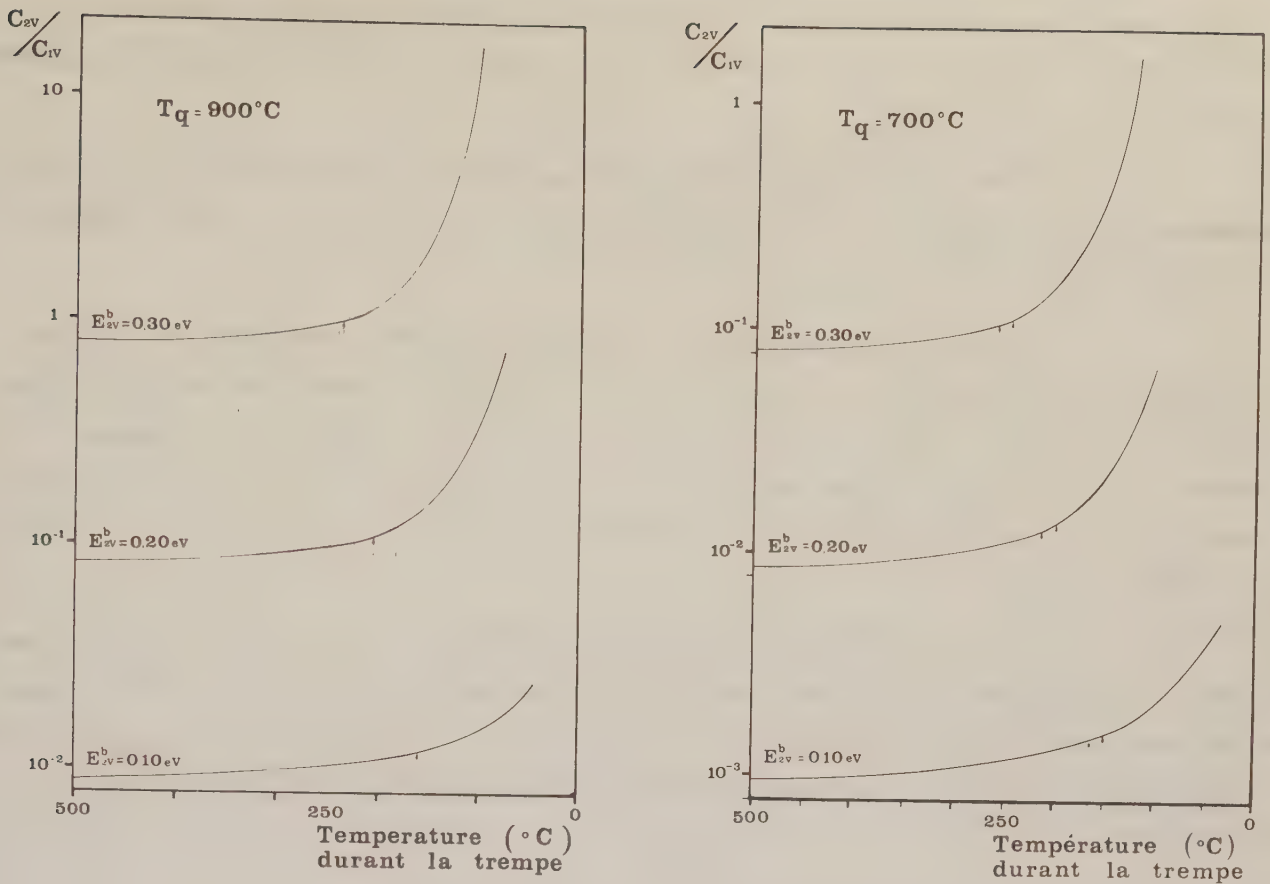


FIGURE 27
EVALUATION DU RAPPORT C_{2v}/C_{1v} APRES TREMPE

En reportant sur les courbes ainsi obtenues les valeurs de T^* déterminées grace à la FIGURE 26 , nous obtiendrons le rapport C_{2v}/C_{1v} pour chacun des cas considérés. Ces divers résultats sont regroupés dans le TABLEAU IV-2 .

$T_q = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$			$T_q = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$			
$V_q = 60000 \text{ } ^\circ\text{C/sec}$			$V_q = 60000 \text{ } ^\circ\text{C/sec}$		$V_q = 30000 \text{ } ^\circ\text{C/sec}$	
E_{2v}^b (eV)	T^* (°C)	C_{2v}/C_{1v}	T^* (°C)	C_{2v}/C_{1v}	T^* (°C)	C_{2v}/C_{1v}
0,05	155	$3,90.10^{-3}$	155	$6,11.10^{-4}$	148	$6,24.10^{-4}$
0,10	160	$1,47.10^{-2}$	164	$2,23.10^{-3}$	152	$2,24.10^{-3}$
0,20	207	$1,26.10^{-1}$	213	$1,85.10^{-2}$	197	$2,17.10^{-2}$
0,30	239	0,90	256	$1,12.10^{-1}$	244	$1,30.10^{-1}$

TABLEAU IV - 2
VALEURS DE C_{2v}/C_{1v} POUR DIFFERENTES VALEURS DE E_{2v}^b

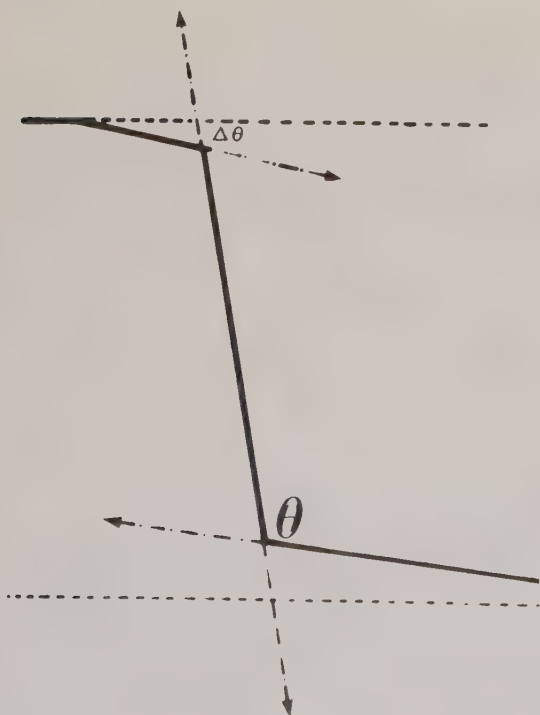
□ *Remarques* : → Les variations de la vitesse de trempe dans une gamme de 10^4 à 10^5 °C/sec n'entraînent qu'une faible variation dans les T^* , donc dans le rapport C_{2V}/C_{1V} .

→ Certains auteurs [66] ont montré que les rapports C_{2V}/C_{1V} déterminés de cette manière sont légèrement supérieurs (de 10 à 20%) aux rapports calculés à partir de l'équation (IV-18).

→ Dans ce qui précède, nous avons supposé, lors de l'estimation du rapport C_{2V}/C_{1V} , qu'il ne se produisait pas de perte durant la trempe. Cette approximation n'est valable que lorsque la probabilité $P(V_q)$ pour une lacune de rester libre durant la trempe est élevée. Nous avons vu (CHAPITRE III) que cette condition était réalisée pour nos échantillons d'or pur trempés avec une vitesse $V \geq 60000$ °C/sec.

→ Des études récentes [76], [77] ont traité le problème sous sa forme la plus générale. Il est intéressant de remarquer que pour nos conditions expérimentales (vitesse de trempe et densité en dislocations aboutissant à $P(V)$) le rapport C_{2V}/C_{1V} que l'on peut estimer est très voisin de celui déterminé précédemment ✓

● *PROBLEMES POSES PAR LES "QUEUES DE TREMPÉ"* : La courbe de refroidissement de l'échantillon lors de la trempe a souvent l'allure indiquée sur la FIGURE 28 :



On peut alors définir une température θ pour laquelle la vitesse passe de V_q (30000 ou 60000 °C/sec) à une vitesse de l'ordre de 2000 °C/sec.

Dans nos enregistrements nous avons toujours vérifié que $\theta < T^*$.

Cet abaissement de la vitesse de trempe n'aura donc aucune incidence sur le rapport C_{2V}/C_{1V} qui est, comme nous l'avons vu précédemment, déterminé par la vitesse V_q à la température T^* .

FIGURE 28

SCHEMA D'UNE COURBE DE REFROIDISSEMENT

II - 1.3 Discussion des resultats

L'énergie emmagasinée après trempe peut être formulée, dans le cas le plus général, par :

$$\Delta E_{\bullet} = C_{1v} \cdot E_{1v}^f + C_{2v} \cdot E_{2v}^f$$

avec : $E_{2v}^f = 2 E_{1v}^f - E_{2v}^b$.

Soit :

$$(IV-23) \quad \Delta E_{\bullet} = (C_{1v} + 2C_{2v}) E_{1v}^f - C_{2v} \cdot E_{2v}^b$$

en remarquant que $(C_{1v} + 2C_{2v})$ représente la concentration totale après trempe C_t .

Nous nous proposons de discuter la forme que prendra la relation (IV-23) en fonction des conditions expérimentales. Il sera alors intéressant de calculer C_{1v} , C_{2v} ainsi que la produit $C_{2v} \cdot E_{2v}^b$ lorsque E_{2v}^b est pris comme paramètre. Ces différents résultats figurent dans les TABLEAUX IV-3.

● $T_q = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$E_{2v}^b \text{ (eV)}$	C_{1v}	C_{2v}	$C_{2v} \cdot E_{2v}^b \text{ (eV)}$	$C_t \cdot E_{1v}^f \text{ (eV)}$
0,05	$0,169 \cdot 10^{-3}$	$0,669 \cdot 10^{-6}$	$0,334 \cdot 10^{-7}$	$0,158 \cdot 10^{-3}$
0,10	$0,166 \cdot 10^{-3}$	$0,245 \cdot 10^{-5}$	$0,245 \cdot 10^{-6}$	
0,20	$0,137 \cdot 10^{-3}$	$0,174 \cdot 10^{-4}$	$0,348 \cdot 10^{-5}$	
0,30	$0,631 \cdot 10^{-4}$	$0,568 \cdot 10^{-4}$	$0,170 \cdot 10^{-4}$	

● $T_q = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$E_{2v}^b \text{ (eV)}$	C_{1v}	C_{2v}	$C_{2v} \cdot E_{2v}^b \text{ (eV)}$	$C_t \cdot E_{1v}^f \text{ (eV)}$
0,05	$0,263 \cdot 10^{-4}$	$0,160 \cdot 10^{-7}$	$0,800 \cdot 10^{-9}$	$0,242 \cdot 10^{-4}$
0,10	$0,262 \cdot 10^{-4}$	$0,586 \cdot 10^{-7}$	$0,586 \cdot 10^{-8}$	
0,20	$0,254 \cdot 10^{-4}$	$0,471 \cdot 10^{-6}$	$0,942 \cdot 10^{-7}$	
0,30	$0,217 \cdot 10^{-4}$	$0,243 \cdot 10^{-5}$	$0,729 \cdot 10^{-6}$	

TABLEAU IV - 3

● DISCUSSION DE LA RELATION (IV-23) :

■ Pour des températures de trempe relativement faibles ($T_q \approx 700^\circ\text{C}$) :

→ pour $E_{2v}^b \leq 0,2$ eV, le rapport C_{2v}/C_{1v} est inférieur à 2%, la concentration après trempe peut être assimilée à C_{1v} . Le produit $C_{2v}E_{2v}^b$ est d'autre part négligeable devant $C_t E_{1v}^f$. L'équation (IV-23) se ramène à :

$$\Delta E_e \approx C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

→ pour $E_{2v}^b \approx 0,3$ eV, le rapport C_{2v}/C_{1v} devient de l'ordre de 10%, on ne peut donc en toute rigueur identifier la concentration après trempe C_t à C_{1v} . Par contre, le produit $C_{2v}E_{2v}^b$ est toujours négligeable devant $C_t E_{1v}^f$. Dans ce cas :

$$\Delta E_e \approx C_t \cdot E_{1v}^f$$

■ Pour des températures de trempe voisines de 900°C :

→ pour $E_{2v}^b \leq 0,1$ eV, $C_{2v}/C_{1v} < 2\%$ et $C_{2v} \cdot E_{2v}^b \ll C_t E_{1v}^f$, là encore nous pourrions écrire :

$$\Delta E_e \approx C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

→ pour $E_{2v}^b \approx 0,2$ eV, $C_{2v}/C_{1v} \approx 10\%$, mais $C_{2v} \cdot E_{2v}^b \ll C_t E_{1v}^f$, dans ce cas nous avons vu que :

$$\Delta E_e \approx C_t \cdot E_{1v}^f$$

→ pour $E_{2v}^b \approx 0,3$ eV, C_{2v} est de l'ordre de grandeur de C_{1v} , le terme $C_{2v}E_{2v}^b$ ne pourra plus en toute rigueur être négligé devant $C_t E_{1v}^f$ et ΔE_e aura la forme générale :

$$\Delta E_e = C_t \cdot E_{1v}^f - C_{2v} \cdot E_{2v}^b$$

● INFLUENCE DES BILACUNES SUR LA DETERMINATION DE E_{1v}^f :

E_{1v}^f et S_{1v}^f sont obtenus à partir de la droite $\ln q = f(1/T_q)$ (nous supposons que l'hypothèse B est vérifiée, c'est à dire que $\Delta E_e = \Delta E_t$, et nous ramenons la quantité de chaleur restituée à un atome-gramme).

Nous avons vu que la valeur la plus générale de ΔE_e était :

$$\Delta E_e = C_t \cdot E_{1v}^f - C_{2v} \cdot E_{2v}^b$$

avec $C_t = C_t^0 = C_{1v} + 2 C_{2v}$ et $C_{2v}/C_{1v} = R$

A l'aide de ces relations, on peut calculer numériquement ΔE_e pour chaque température de trempe.

Nous étudierons donc, en faisant varier E_{2v}^b , l'influence de la présence des bilacunes sur la représentation graphique de $\ln \Delta E_e = f(1/T_q)$. Nous avons vu que, pour une faible énergie de liaison ($E_{2v}^b = 0,05$ eV), l'expression de ΔE_e se réduisait au terme $C_{1v} \cdot E_{1v}^f$: la pente de la droite $\ln \Delta E_e = f(1/T_q)$ correspond alors dans ce cas à E_{1v}^f . La FIGURE 29 montre que, pour une forte énergie de liaison ($E_{2v}^b = 0,3$ eV), la pente de $\ln \{ (C_{1v} + 2C_{2v}) \cdot E_{1v}^f - C_{2v} \cdot E_{2v}^b \} = f(1/T_q)$ ne diffère de la précédente que de 3%.

Dans ces conditions, il semble bien que, pour le domaine $[0 - 0,30$ eV] envisagé pour l'énergie de liaison de la bilacune, l'énergie de formation mesurée puisse être identifiée à E_{1v}^f dans les limites de l'erreur consentie sur cette détermination.

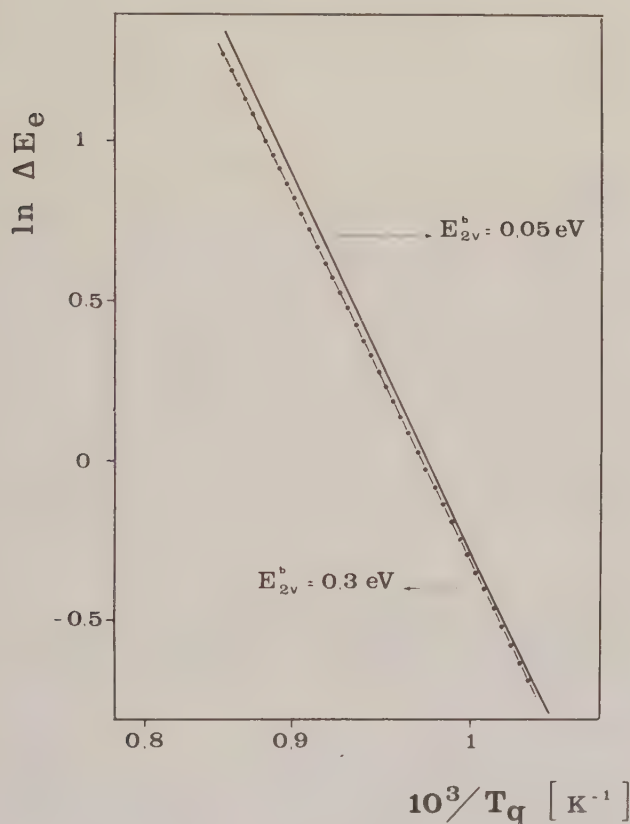


FIGURE 29

INFLUENCE DE LA PRESENCE DES BILACUNES
SUR LA PENTE DE LA DROITE $\ln \Delta E_t = f(1/T_q)$

ΔE_e est exprimé en cal/at.g

II - 2 HYPOTHESE B : PROBLEME DE L'ELIMINATION DES LACUNES

La seconde hypothèse consiste à supposer que l'on récupère en fin de revenu dans la quantité de chaleur libérée Q , la totalité de l'énergie emmagasinée après trempe ΔE_e . Cette hypothèse se trouve liée à la manière dont s'éliminent les lacunes ; elle dépend donc essentiellement des températures de trempe.

□ *Remarques* : → Nous traiterons uniquement ici le cas de l'or 5N pour lequel on peut mener certains calculs, et auquel se rapportent les points expérimentaux,

notamment pour les températures de trempe élevées.

→ Nous supposons que l'hypothèse A est vérifiée, donc que l'énergie emmagasinée après trempe est représentée par : $\Delta E_e = C_{1v} \cdot E_{1v}^f$

II - 2.1 Cas des températures de trempe peu élevées : $T_q \leq 700^\circ\text{C}$

Dans ce cas, l'élimination se produit sur des puits fixes : dislocations joints de grains, surface etc ... La quantité de chaleur mesurée ΔQ_2 correspond à la quantité de chaleur emmagasinée ΔQ_1 (FIGURE 30 a). Nous avons donc :

$$\Delta E_f = \Delta E_e = C_{1v} \cdot E_{1v}^f$$

L'hypothèse B est vérifiée.

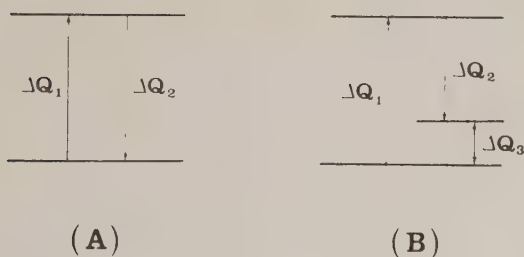


FIGURE 30 : BILAN THERMIQUE

(A) Températures de trempe inférieures à 700°C

(B) Températures de trempe supérieures à 700°C

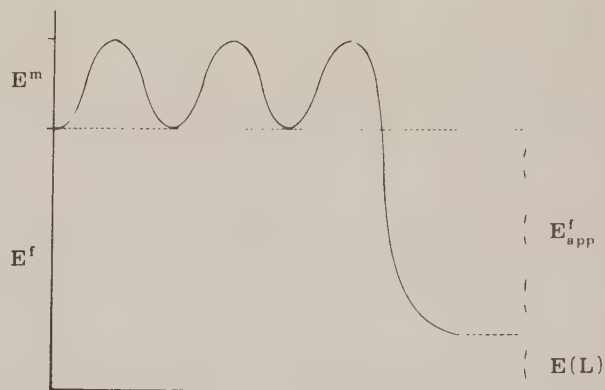


FIGURE 31 : BILAN ENERGETIQUE

DANS LE CAS DE FORMATION DE DEFAUTS SECONDAIRES

II - 2.2 Cas des températures de trempe supérieures à 700°C

Au cours du revenu, il se forme des amas de lacunes qui jouent le rôle de puits de taille variable pour les lacunes encore à l'état libre. Dans le cas de l'or pur, ces amas sont des tétraèdres de défauts d'empilement qui, une fois formés, grossissent tout au long du revenu (cf. CHAPITRE V)

Il semble bien que, dans ces conditions, il faille tenir compte de l'énergie emmagasinée dans ces amas : ΔQ_3 (FIGURE 30 b).

Nous étudierons donc l'influence de l'apparition de ces tétraèdres sur le bilan thermique. Il est certain que, lorsque la lacune s'élimine sur un tétraèdre, celle-ci ne libère plus, dans cette disparition, une énergie égale à son énergie de formation E_{1v}^f , mais une énergie apparente E_{app}^f inférieure.

Lors du bilan énergétique (FIGURE 31) la différence entre E_{app}^f et E_{1v}^f cor-

respondra à la contribution $E(L)$ de la lacune à l'énergie $E_T(L)$ du tétraèdre d'arête L et contenant N lacunes. $E(L)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$(IV-24) \quad E(L) = \frac{E_T(L)}{N}$$

avec :

$$(IV-25) \quad N = \frac{n^2}{2} = \frac{L^2}{2b^2}$$

si l'arête L représente n distances interatomiques b .

□ *Remarque* : Il est à noter que $E(L)$ représente la contribution moyenne d'une lacune à l'énergie du tétraèdre et non pas celle d'une lacune absorbée par un tétraèdre d'arête L ✗

Le problème revient donc à calculer théoriquement $E_T(L)$. Une étude de ce genre a été effectuée par COTTERILL [51], à la fois pour les tétraèdres et pour les autres types de défauts que l'on pourrait rencontrer : boucles hexagonales parfaites, boucles de Frank (hexagonales ou triangulaires) ; cet auteur a déterminé les énergies de ces différents amas en fonction du nombre de lacunes engagées. L'amas possédant l'énergie la plus basse sera le plus stable, donc le plus probable. Ainsi dans l'or, pour les tailles des amas déterminées CHAPITRE III ($L \leq 250 \text{ \AA}$), le tétraèdre est bien le défaut le plus stable (FIGURE 32).

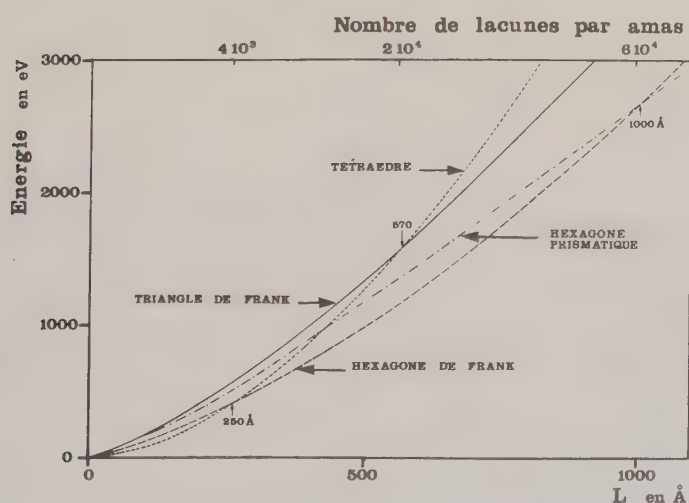


FIGURE 32 :

ENERGIES DES DIFFERENTS TYPES D'AMAS FORMES DANS L'OR EN FONCTION DU NOMBRE DE LACUNES ENGAGEES D'APRES COTTERILL [51].

Dans le travail de COTTERILL, l'énergie $E_T(L)$ est prise sous la forme :

$$(IV-26) \quad E_T(L) = \frac{G \cdot a^2 \cdot L}{12 \cdot \pi \cdot (1-\nu)} \cdot \ln\left(L \frac{2\sqrt{2}}{a}\right) + \gamma \cdot L^2 \cdot \sqrt{3}$$

où G est le module de cisaillement,
 ν le coefficient de Poisson,
 γ l'énergie de faute
 a le paramètre cristallin

Dans cette expression, le premier terme tient compte de l'énergie des dislocations, et le second de l'énergie de faute, mais l'auteur a négligé certains termes d'interaction entre les dislocations. Aussi, nous avons préféré faire nos calculs à partir de l'analyse de JOSSANG et HIRTH [78] qui envisagent, en plus des énergies énoncées précédemment, l'énergie mutuelle d'interaction entre les segments de dislocations. Ces auteurs se placent dans l'hypothèse d'un milieu continu et élastique. L'hypothèse du milieu continu n'est plus valable à proximité immédiate des dislocations. Il en résulte une incertitude dans cette région que l'on traduira par un paramètre α qui pourra être estimé par des calculs à l'échelle atomique. Ces auteurs obtiennent ainsi :

$$(IV-27) E_T(L) = \frac{G \cdot b^3}{12\pi(1-\nu)} \frac{L}{b} \left[2\ln\frac{\alpha L}{b} + \left\{ \frac{2}{3} + 2\ln 2 \right\} + 2\sqrt{2} \left(\frac{2}{t_{g\sqrt{2}}} - \frac{1}{t_{g2\sqrt{2}}} \right) \right] + \sqrt{3} \frac{\gamma}{Gb} \left[\frac{L}{b} \right]^2$$

Nous avons calculé grace à la relation (IV-27) les valeurs de $E_T(L)$ correspondant aux valeurs de L couramment observées dans nos échantillons. Ces résultats figurent dans le TABLEAU IV-4 .

Pour nos calculs nous avons pris [79]

$$\nu = 4$$

$$b = 2,88 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\gamma = 45 \cdot 10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$$

$$G = 2,78 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$$

$$\alpha = 0,42$$

L en Å	180	200	220	240	260
N	1950	2410	2917	3470	4075
$E_T(L)$ en eV	360	423	490	560	636
$E(L)$ en eV	0,185	0,175	0,168	0,161	0,156

TABLEAU IV - 4

VALEURS DES DIFFERENTES ENERGIES CALCULEES A PARTIR DE (IV-27)
POUR LES VALEURS DE L COURAMMENT OBSERVEES DANS NOS ECHANTILLONS

Nous avons tracé par ailleurs, FIGURE 33, les variations de la contribution moyenne d'une lacune à l'énergie d'un tétraèdre avec l'arête de ce tétraèdre. Ces valeurs ont été calculées par ordinateur à partir des relations (IV-27) et (IV-24).

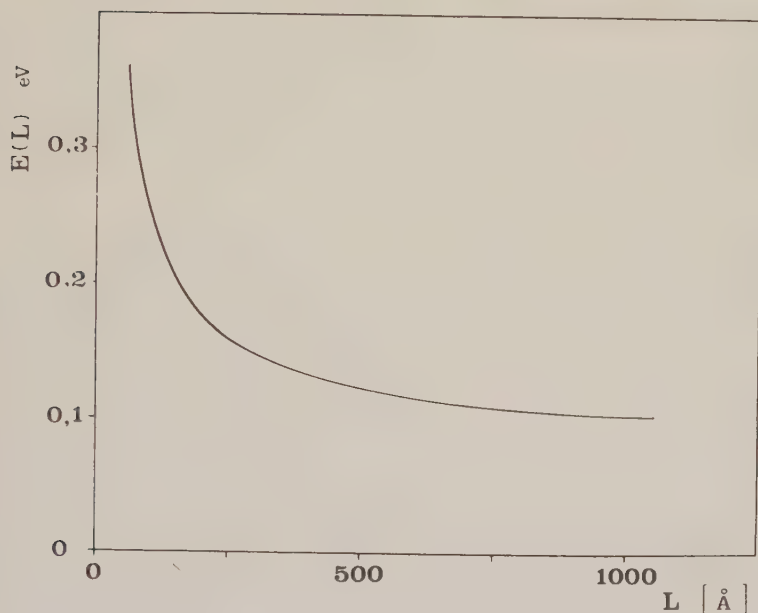


FIGURE 33 :
VARIATION DE $E(L)$ EN FONCTION
DE LA TAILLE DES TETRAEDRES

On peut cependant se demander dans quelles limites, les calculs permettant d'obtenir $E_T(L)$ donc $E(L)$ sont encore valables dans une région correspondant à des arêtes très faibles.

En toute rigueur, les équations employées dans l'hypothèse d'un milieu continu ne peuvent plus s'appliquer aux très petits amas. En effet, dans ce cas, l'énergie de coeur devient prépondérante dans l'expression de l'énergie $E_T(L)$. Le terme α qui tient compte, dans l'expression de JOSSANG et HIRTH (IV-27), de cette contribution n'est pas connu avec assez de précision pour déterminer rigoureusement $E(L)$ lorsque le nombre de lacunes engagées dans le tétraèdre devient trop faible.

Par ailleurs, il faut noter que, pour les arêtes inférieures à 100 Å, les micrographies obtenues ne permettent plus de dire si l'on est ou non en présence de tétraèdres de défauts d'empilement. On peut supposer par exemple que, dans certains cas, on aura affaire à des "vides" de forme tétraédrique [80].

Nous tenterons d'élucider cette question au CHAPITRE V en étudiant la cinétique de croissance de ce type de défauts secondaires.

II - 2 . 3 Discussion des résultats

Dans le cas d'une élimination aboutissant à la formation de défauts secondaires nous aurons :

$$(IV-28) \quad \Delta E_f = C_{IV} \cdot E_{IV}^f - C_T \cdot E(L)$$

Si C_T est la concentration en lacunes engagée dans les tétraèdres.

Les micrographies permettent de déterminer la densité N_A et la taille L des tétraèdres. C_T est alors obtenu grace à la relation :

$$(IV-29) \quad C_T = \frac{N \cdot N_A}{n_a} = \frac{N_A \cdot L^2}{2b^2 n_a} = \frac{N_A \cdot L^2}{a^2 \cdot n_a}$$

où N est le nombre de lacunes dans un tétraèdre (N est exprimé par (IV-25))

n_a le nombre d'atomes par cm^3

b la distance interatomique

a le paramètre cristallin.

□ *Remarque* : → Si les conditions expérimentales sont telles que $C_{IV} \approx C_T$, c'est à dire si les tétraèdres sont les seuls puits efficaces, l'expression (IV-28) devient :

$$(IV-30) \quad \Delta E_f = C_{IV} \left[E_{IV}^f - E(L) \right]$$

On retrouvera dans ce cas $\Delta E_f = \Delta E_e$ à condition de remplacer E_{IV}^f par une énergie de formation apparente

$$E_{app}^f = E_{IV}^f - E(L)$$

Nous verrons par la suite que les mesures couplées microscopie électronique-calorimétrie permettent d'établir que, pour les échantillons d'or 5N trempés avec des vitesses supérieures ou égales à 60000 °C/sec, $C_T/C_{IV} = K \approx 1$.

→ S'il existe, à côté des tétraèdres, d'autres puits efficaces durant le revenu (par exemple les dislocations pour un échantillon écroui après trempe), on doit utiliser l'expression générale (IV-28) ▯

Si $c(t)$ est la concentration en lacunes libres à un instant t du revenu, nous verrons au CHAPITRE V que l'arête $l(t)$ des tétraèdres peut s'écrire :

$$(IV-31) \quad l(t) = k \sqrt{C_0 - c(t)}$$

où C_0 est la concentration initiale après trempe.

Ainsi, en fin de revenu, l'arête L utilisée dans l'expression (IV-29) peut s'exprimer sous la forme : $L = k \sqrt{C_0}$, ce qui entraîne :

$$(IV-32) \quad C_T = K.C_0 \neq K.C_{IV}$$

Dans ces conditions l'expression (IV-28) peut s'écrire dans tous les cas :

$$(IV-33) \quad \Delta E_f = C_{IV} [E_{IV}^f - K.E(L)]$$

si $K = 1$, on retrouve bien la relation (IV-30).

● VARIATION DE L AVEC LA TEMPERATURE DE TREMPE :

En supposant que $C_T \approx C_{IV}$, ΔE_f sera représenté par (IV-30). La pente de la droite $\ln \Delta E_f = f(1/T_q)$ ne représentera l'énergie de formation E_{IV}^f que si $E(L)$ est indépendant de $1/T_q$.

Le problème est donc de savoir s'il existe une loi de variation de L en fonction de T_q (donc de la concentration). Nous ne disposons que de peu d'études portant sur cette évolution. [3], [14].

CHIK [81] montre expérimentalement qu'une augmentation de la température de trempe correspond à un accroissement de la densité des tétraèdres observés et à une diminution de leur arête. Or, l'examen de nos résultats expérimentaux ne révèle pas une évolution similaire de L avec la température : en effet, pour un même échantillon, une diminution de la température de trempe de $T_q = 870^\circ C$ à $T_q = 730^\circ C$, n'entraîne pas, pour L, la variation marquée que prévoit le travail de CHIK. En toute rigueur, s'il existe une évolution, elle apparaît comme étant l'inverse de celle signalée par cet auteur (cf. TABLEAU IV-5).

	N_A en cm^{-3}	L_{MAX} en Å	L_{MOYEN} en Å	L_{MIN} en Å
$T_q = 870^\circ C$	$2,4 \cdot 10^{15}$	250	200 ± 20	
	$3,8 \cdot 10^{15}$	250	200 ± 20	125
	$5 \cdot 10^{15}$	220	200 ± 20	150
$T_q = 730^\circ C$	$1,8 \cdot 10^{15}$	180	160 ± 30	150

TABLEAU IV - 5

VALEURS EXPERIMENTALES DES DENSITES N_A ET DES ARETES L DES
TETRAEDRES . OBTENUES POUR DES ECHANTILLONS 5Nv

□ Remarques : → L'erreur sur N_A est difficile à apprécier, elle peut certainement atteindre 50%, ce qui donne pour valeurs moyennes :

$$\text{Pour } T_q = 870 \text{ } ^\circ\text{C} \quad N_A = (4 \pm 2) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

$$\text{Pour } T_q = 730 \text{ } ^\circ\text{C} \quad N_A = (2 \pm 1) 10^{15} \text{ cm}^{-3}$$

→ Pour les deux températures de trempe testées, les clichés de microscopie électronique ont été effectués après que les échantillons Johnson-Matthey eurent subi leur revenu à l'intérieur du microcalorimètre. Les résultats reportés ici sont relatifs à des vitesses de trempe $V_q \geq 60000 \text{ } ^\circ\text{C/sec}$, pour lesquelles, nous le verrons, $C_T \approx C_V$ ✓

Cette contradiction apparente entre nos résultats (PLANCHES 9 ET PLANCHE 10) et ceux de CHIK, reportés FIGURE 34, nous a amené à envisager la possibilité d'une influence due à la pureté différente des deux échantillons employés. En effet, il est logique de penser que pour une pureté inférieure favorisant une nucléation hétérogène, la densité des tétraèdres obtenus N_A dépendra alors plus de la concentration en impuretés actives que de la concentration lacunaire. A la limite, on pourrait concevoir N_A tendant vers une valeur limite, ce qui entraînerait une diminution de l'arête L pour un abaissement de la température de trempe T_q .

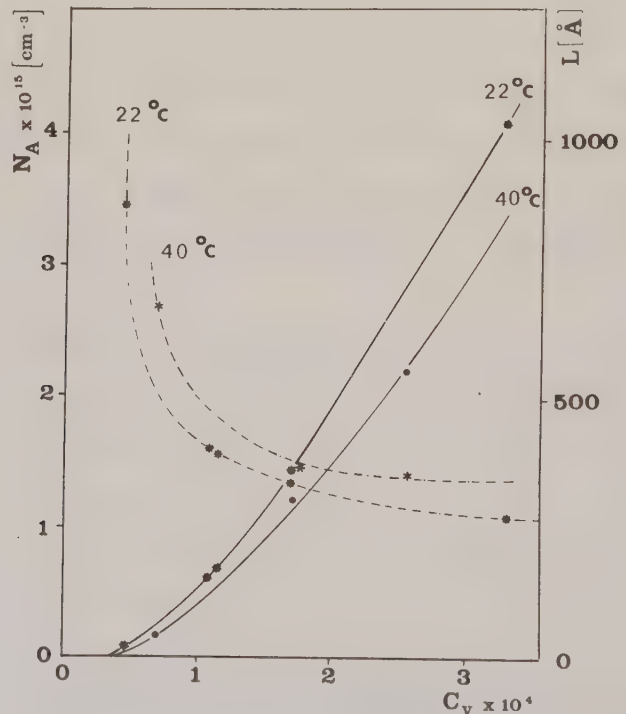


FIGURE 34 : VARIATION DE N_A ET DE L EN FONCTION DE LA CONCENTRATION LACUNAIRE, D'APRES CHIK [81]

Les courbes en pointillés correspondent à l'étude de N_A

Les courbes en traits pleins correspondent à l'étude de L

Il nous a semblé intéressant de préciser ce point en traçant l'évolution théorique du rapport L/L' en fonction du rapport des densités N/N' correspondant à des températures de trempe $T = 900 \text{ } ^\circ\text{C}$ et $T' = 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ (FIGURE 35)

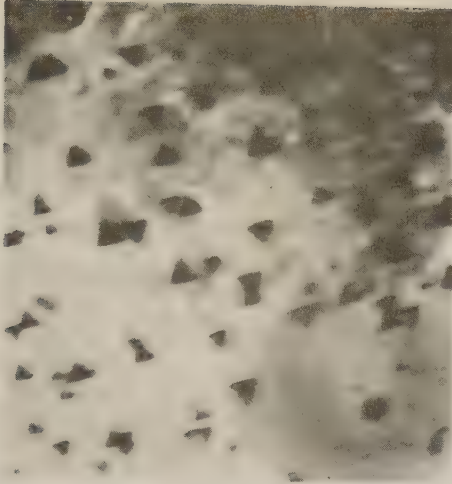


PLANCHE 9 : ECHANTILLON 5NV
 $T_q = 870 \text{ }^{\circ}\text{C} - T_a = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 160000$



PLANCHE 10 : ECHANTILLON 5NV
 $T_q = 730 \text{ }^{\circ}\text{C} - T_a = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 160000$

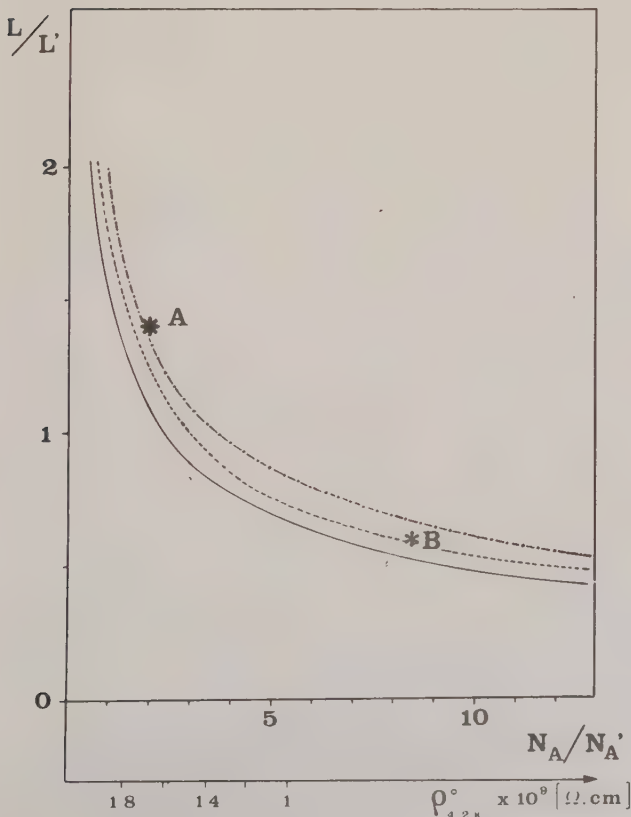
Le rapport L/L' est obtenu à partir de la relation (IV-29) où $C_T = C_{iv}$

$$(IV-34) \quad \frac{L}{L'} = \sqrt{\frac{C_{iv}}{C'_{iv}}} \cdot \sqrt{\frac{N'_A}{N_A}}$$

les concentrations C_{iv} et C'_{iv} sont obtenues à partir des paramètres déterminés précédemment :

$$E_{iv}^f = 0,92 \text{ eV}$$

$$S_{iv}^f = 0,4 \text{ k}$$



La relation (IV-34) exprime le fait que si la nucléation n'est pas uniquement homogène, il se peut que $N_A \simeq N'_A$ ce qui se traduit par $L > L'$ car $C_{iv} > C'_{iv}$.

FIGURE 35 : VARIATION THEORIQUE DE L/L' EN FONCTION DE N/N' POUR LES COUPLES DE VALEURS :

$$\left. \begin{array}{l} \text{—} T_q = 900 \text{ }^{\circ}\text{C} ; T'_q = 700 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ \text{---} T_q = 870 \text{ }^{\circ}\text{C} ; T'_q = 730 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ \text{- - -} C_v = 3 \cdot 10^{-4} ; C'_v = 10^{-4} \end{array} \right\}$$

$\left\{ \begin{array}{l} A. \text{ est une de nos valeurs expérimentales pour } T_a = 30 \text{ }^{\circ}\text{C} \\ B. \text{ correspond à une valeur expérimentale de CHIK [81] pour } T_a = 22 \text{ }^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

L'allure de ces courbes montre bien que $N_A \rightarrow N'_A$, ce qui correspondrait dans notre hypothèse à un abaissement de la pureté, entraîne $L \geq L'$. Afin de comparer nos résultats et ceux de CHIK, nous avons également porté FIGURE 35 les courbes théoriques $L/L' = f(N/N')$ pour les deux couples de valeurs :

- $T_q = 870^\circ\text{C}$ et $T'_q = 730^\circ\text{C}$ (correspondant à nos manipulations),
- $C_v = 3.10^{-4}$ et $C'_v = 10^{-4}$ (correspondant aux expériences de CHIK).

On peut constater que les points expérimentaux correspondants A et B se placent bien sur les courbes théoriques (nous avons donc bien $C_T \approx C_v$). La position de B par rapport à A indiquerait, dans le cadre de notre hypothèse, que la pureté des échantillons utilisés par CHIK est supérieure à celle de nos échantillons.

Nous en avons cherché une confirmation dans les travaux de SIEGEL [14] qui, précisément, a étudié expérimentalement la variation de L et N_A en fonction de la pureté, et ce, pour deux températures de trempe $T_q = 900^\circ\text{C}$ et $T_q = 700^\circ\text{C}$. Les FIGURES 36 A et 36 B en rappellent les résultats.

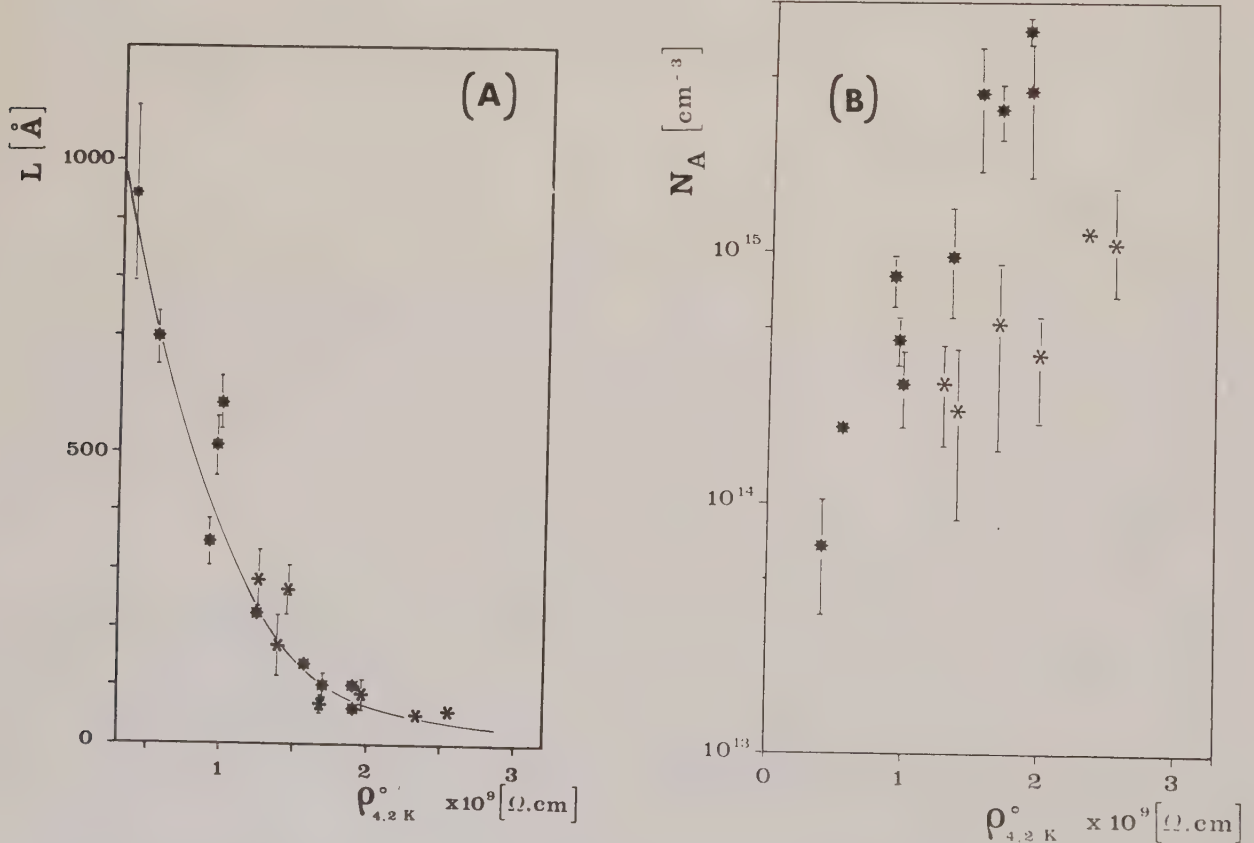
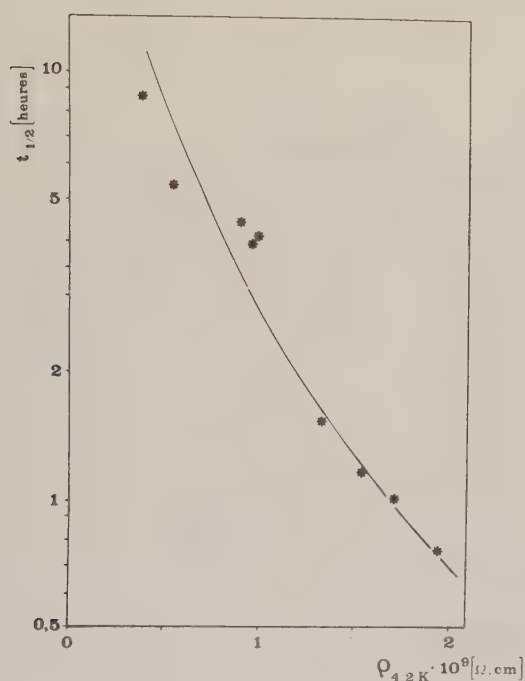


FIGURE 36 : ETUDE DE LA VARIATION DE L ET DE N_A EN FONCTION DE LA PURETE D'APRES SIEGEL (* $T_q = 900^\circ\text{C}$ - * $T_q = 700^\circ\text{C}$) [14]

□ Remarque : L'étude de ces figures met en évidence une dispersion considérable

des résultats. Il serait donc vain d'utiliser pour notre étude des valeurs empruntées à la littérature, aussi nous avons déterminé sur nos propres échantillons les paramètres N_A et plus particulièrement les arêtes L , nécessaires à l'évaluation de $E(L)$.

En reportant FIGURE 35 la zone de pureté correspondant, dans le travail de SIEGEL (FIGURE 36 B), à $L_{900} \neq L_{700}$, on peut avoir une idée de la pureté de nos échantillons. SIEGEL a également établi, pour une température de revenu $T_a = 40^\circ C$, les variations des temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de la pureté (FIGURE 37). Ainsi, en comparant les $t_{1/2}$ obtenus par calorimétrie, lors des revenus conduisant à la formation des tétraèdres observés, on doit donc pouvoir préciser le domaine



de pureté de nos échantillons. Cependant, la température de revenu la plus élevée étant dans notre cas $T_a = 30^\circ C$, la courbe obtenue par SIEGEL de nous permet donc de déterminer qu'une borne inférieure pour ρ_{4K}° . Nous aurons pour nos échantillons :

$$\rho_{4K}^\circ > 1,2 \cdot 10^{-9} \Omega.cm$$

Il est cependant à noter que cette évaluation cadre bien avec la zone de pureté définie précédemment.

FIGURE 37 : ETUDE DE LA VARIATION DE $t_{1/2}$ AVEC LA PURETE D'APRES SIEGEL [14]

$T_q = 900^\circ C - T_a = 40^\circ C$

La zone de pureté correspondant aux échantillons utilisés par CHIK peut alors être estimée :

$$\rho_{4K}^\circ < 1 \cdot 10^{-9} \Omega.cm$$

On peut alors admettre que nous avons, pour la FIGURE 35, une variation de la pureté de A vers B qui est bien celle que nous avons prévue.

On peut en conclure que la variation de L avec la température de trempe dépendra essentiellement de la pureté des échantillons utilisés et que l'on pourra trouver, suivant la zone de pureté considérée, les trois cas : $L > L'$, $L \approx L'$ et $L < L'$, lorsque l'on passe d'une température T_q à une température inférieure T'_q .

Dans le cas qui nous concerne nous avons vu que $L \approx L'$, ce qui entraîne $E(L)$ indépendant de la température de trempe.

● INFLUENCE DE LA FORMATION, LORS DU REVENU, DE DEFAUTS SECONDAIRES SUR LA DETERMINATION DE E_{1v}^f ET S_{1v}^f .

Pour étudier cette influence, nous avons calculé numériquement la courbe $\ln C_{1v} E_{1v}^f = f(1/T_q)$ et la courbe $\ln \{C_{1v} [E_{1v}^f - E(L)]\} = f(1/T_q)$ qui en est déduite à partir des résultats obtenus pour L à 870 et 730 °C (FIGURE 38).

Comme on pouvait s'y attendre, la pente de $\ln \Delta E_t$ est très peu différente de celle de $\ln \Delta E_e$. La pente de $\ln \Delta E_t = f(1/T_q)$ donne bien E_{1v}^f dans les limites de l'erreur affectant cette détermination.

Par contre, l'ordonnée à l'origine est différente ce qui nous suggère de reprendre le calcul de l'entropie de formation S_{1v}^f .

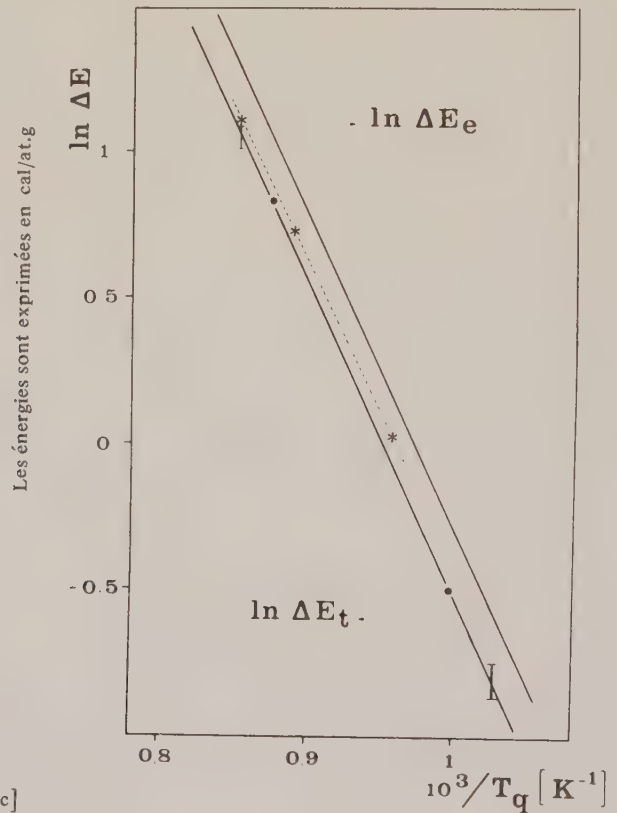


FIGURE 38

INFLUENCE DE LA PRESENCE DES TETRAEDRES

□ Valeurs de SIEGEL [14]

* Valeurs de CHIK [81]

● Valeurs relatives à la présente étude

[$E_{1v}^f = 0,92$ eV - $S_{1v}^f = 0,4$ k - $V_q \geq 60000$ °C/sec]

Nous avons également porté sur la FIGURE 38, les résultats obtenus à partir des valeurs de SIEGEL (FIGURE 36B) correspondant au domaine de pureté de nos échantillons : ainsi en prenant $1,2 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm} < \rho_{4K}^0 < 1,5 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$, nous avons :

- pour $T_q = 900$ °C $140 \overset{\circ}{\text{Å}} < L < 240 \overset{\circ}{\text{Å}}$

- pour $T_q' = 700$ °C $120 \overset{\circ}{\text{Å}} < L' < 320 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Les segments obtenus à partir de ces valeurs de L se placent bien sur la droite $\ln \Delta E_t = f(1/T_q)$ calculée à partir de nos propres résultats.

□ Remarque : La question qui se posait était de savoir si la présence des défauts secondaires influait de façon notable sur la détermination de E_{1v}^f pour des é-

chantillons de pureté différente (telle que $L = f(T_q)$)

Nous avons donc reporté sur la FIGURE 38 les points obtenus à partir des résultats de CHIK [81], qui correspondent comme nous l'avons déjà indiqué à des échantillons certainement plus purs que les nôtres ($\rho_{4K}^0 \approx 10^{-9} \Omega.cm$ vraisemblablement). La droite obtenue conduit à une valeur légèrement inférieure pour l'énergie de formation (0,89 eV), mais qui est compatible avec E_{iv}^f aux erreurs expérimentales près.

Inversement, pour des échantillons moins purs que les nôtres, les énergies de formation mesurées auraient tendance à être légèrement supérieure à E_{iv}^f . Quoiqu'il en soit elles resteraient dans le domaine d'erreur consenti sur E_{iv}^f ∇

● **CONCLUSION** : Dès qu'il y a formation de défauts secondaires lors du revenu, l'hypothèse B n'est pas vérifiée. Cependant il semble que le calcul de l'énergie de formation n'ait pas lieu d'être modifié ; par contre, l'exploitation des seules courbes calorimétriques conduit à des valeurs erronées pour l'entropie de formation.

III METHODE COUPLEE

CALORIMETRIE - MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

III - 1 APPLICATION A LA DETERMINATION DE S_{iv}^f - CONCENTRATION AU POINT DE FUSION

Nous avons vu, dans les discussions théoriques des hypothèses A et B, que, pour la gamme des températures de trempe utilisées [870 - 710 °C] et pour la pureté de nos échantillons, l'énergie mesurée pouvait s'écrire :

$$\Delta E_f(T_q) \approx C_{iv}(T_q) [E_{iv}^f - E(L)]$$

soit :

$$\ln \Delta E_f = \frac{S_{iv}^f}{k} - \frac{E_{iv}^f}{k T_q} + \ln [E_{iv}^f - E(L)]$$

la pente de la droite $\ln \Delta E_f = f(1/T_q)$ donnant E_{iv}^f (cf § II-2.3), seule la valeur de S_{iv}^f doit être recalculée, ainsi que la concentration C_m qui en découle.

III - 1.1 Calcul de S_{iv}^f

● A PARTIR DE LA DROITE EXPERIMENTALE $LN \Delta E_t = F(1/T_q)$ (cf. FIGURE 23)

S_{iv}^f est obtenu à partir de l'abscisse à l'origine grâce à la relation :

$$(iv-35) \quad \frac{S_{iv}^f}{R} = \frac{E_{iv}^f}{R T_q} - \ln [E_{iv}^f - E(L)]$$

où $T_q = 757 \text{ } ^\circ\text{C}$,

$E(L) \approx 0,19 \text{ eV}$ ($160 \text{ \AA} < L < 200 \text{ \AA}$),

ce qui entraîne :

$$\frac{S_{iv}^f}{R} \approx 0,6$$

● A PARTIR D'UN POINT SINGULIER :

Nous avons voulu vérifier le résultat précédent en faisant une série de manipulations couplées (microcalorimétrie-microscopie électronique) pour une même température de trempe ($T_q = 870 \text{ } ^\circ\text{C}$) et une même température de revenu ($T_r = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$). Les résultats expérimentaux figurent dans le TABLEAU IV.6 .

MICROCALORIMETRIE			MICROSCOPIE ELECTRONIQUE		
ΔE_t cal/at.g	$(\Delta E_t)_{MOY.}$ cal/at.g	$L_{MAX.}$ Å	L_{MOYEN} Å	N_A cm ⁻³	C_T
$T_q = 870 \text{ } ^\circ\text{C}$	2,844	250	200 ± 20	$3,8.10^{15}$	$1,53.10^{-4}$
$T_r = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$	2,857				

TAELEAU IV - 6 : RESULTATS RELATIFS A DES ECHANTILLONS SNV

Le calcul de S_{iv}^f à partir de ces données donne :

$$\frac{S_{iv}^f}{R} = 0,6$$

● CONCLUSION : Ainsi, le fait de tenir compte de la contribution des tétraèdres au bilan énergétique fait passer l'entropie de formation de $0,4 \text{ k}$ à $0,6 \text{ k}$ soit une variation de 50%.

□ *Remarque* : Ces manipulations permettent par ailleurs de justifier l'emploi de la relation (IV-33) en vérifiant expérimentalement que $C_T/C_0 = k = 1$.

$$(IV-36) \quad \frac{C_T}{C_0} = \frac{C_T E_{IV}}{\Delta E_T + C_T E(L)} = 0,94$$

La détermination de C_T n'est pas très précise : en effet les mesures de la densité et des arêtes des tétraèdres ne peuvent s'effectuer avec une précision supérieure à 10 % (dans les meilleurs cas), ce qui entraîne une erreur supérieure à 30% sur les valeurs de C_T . On peut cependant penser que vraisemblablement, pour les conditions expérimentales adoptées $C_T \approx C_0$. ▢

III - 1 . 2 Concentration au point de fusion

La concentration en lacunes en équilibre à la température T_q peut s'écrire :

$$(IV-37) \quad C(T_q) = \exp(0,6) \cdot \exp\left(-\frac{0,92}{k \cdot T_q}\right)$$

Ainsi au point de fusion :

$C_m \approx 0,06 \%$

III - 2 APPLICATION A LA MESURE DES CONCENTRATIONS LACUNAIRES APRES TREMPÉ

Un des avantages des mesures calorimétriques est la possibilité d'atteindre d'une manière simple les concentrations lacunaires.

Il faut cependant remarquer que, dans aucune de ces études, [5], [6], [70], les auteurs n'ont tenu compte des corrections relatives à l'apparition des tétraèdres. Or, en calorimétrie, les conditions d'apparition des tétraèdres sont pratiquement toujours réalisées : en effet, comme nous l'avons déjà indiqué, on doit opérer à des températures de trempe assez élevées, en raison des quantités de chaleur très faibles mises en jeu.

III - 2 . 1 Expression de la concentration initiale réelle C_0

La détermination des concentrations lacunaires vraies peut s'obtenir à partir de la relation (IV-30) que l'on peut écrire :

$$(IV-38) \quad C_{iv} = \frac{\Delta E_t}{E_{iv}^f} + C_T \frac{E(L)}{E_{iv}^f} \neq C_o$$

le terme $\Delta E_t / E_{iv}^f$ représente la concentration obtenue lorsqu'on ne tient pas compte de la présence des tétraèdres dans le bilan énergétique.

Le fait de négliger l'influence des tétraèdres entraîne donc pour la détermination de C_o une erreur η :

$$(IV-39) \quad \eta = \frac{C_o - (\Delta E_t / E_{iv}^f)}{C_o} \neq \frac{E(L)}{E_{iv}^f}$$

nous avons vu en effet que, pour des vitesses de trempe assez rapides $C_T \approx C_o$. Pour nos échantillons d'or 5N, nous avons obtenu, dans le cas de revenus effectués autour de l'ambiante, des tétraèdres dont la taille variait entre 150 et 200 Å, dans la gamme des températures de trempe utilisées (cf. TABLEAU IV-5). Dans ces conditions l'erreur η est de l'ordre de 20 %.

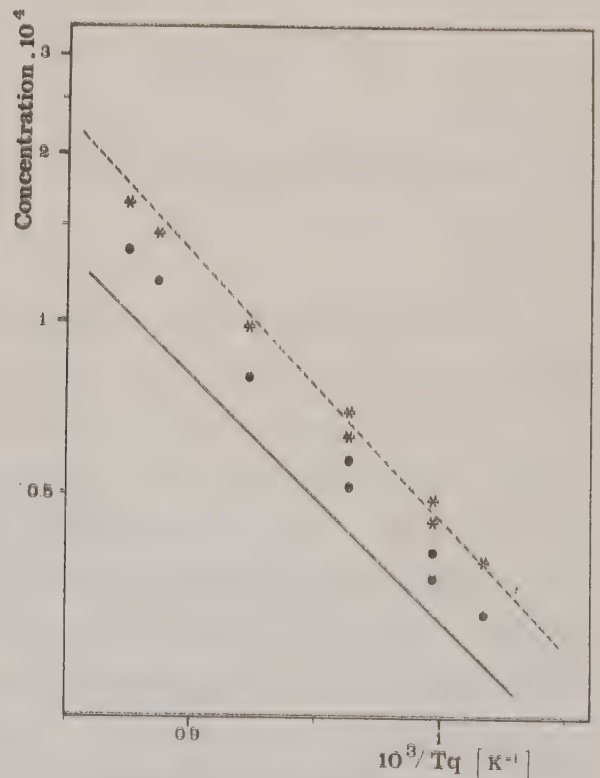
Nous avons reporté dans la FIGURE 39, les valeurs des concentrations C_o obtenues, d'une part en faisant le rapport $\Delta E_t / E_{iv}^f$ et d'autre part en utilisant la relation (IV-38). Nous y avons également fait figurer des résultats obtenus théoriquement [59] et expérimentalement à partir de mesures de résistivité [63].

FIGURE 39 : COURBES SEMI-LOGARITHMIQUES
DONNANT LES CONCENTRATIONS EN MONOLACUNES
EN FONCTION DES TEMPÉRATURES DE TREMPES.

..... Courbe théorique d'après DAMASK et DIENES [59]
— Courbe expérimentale obtenue par résistivité par FLYNN [63]

Les points correspondent à nos propres valeurs expérimentales

- valeurs obtenues directement en formant le rapport $\Delta E_t / E_{iv}^f$
- * valeurs corrigées à l'aide de la relation (IV-38)



III - 2.2 Influence de la pureté des échantillons sur la détermination de C_0

Comme nous l'avons vu CHAPITRES III et IV , l'utilisation d'or "impur" augmente la densité des tétraèdres et diminue leur taille.

La FIGURE 33 montre que, si l'arête des tétraèdres diminue, l'énergie $E(L)$ augmente et la correction à apporter à $\Delta E_t / E_{iv}^f$ devient plus importante. Nous avons regroupé dans le TABLEAU IV-7 les différents résultats obtenus pour l'or 4N et 5N dans la gamme des températures de trempe utilisées.

PURETE	T_q (°C)	L_{MAX} (Å)	L_{MOY} (Å)	$E(L)$ (eV)
5N	870	250	200	0,17
	730	180	160	0,19
4N	855	100	75	0,29
	730	60	40	0,46 *
4N + ATM	870	500	350	0,14

TABLEAU IV - 7

Tous les échantillons ont été trempés avec une vitesse $V \geq 60000$ °C/sec - $T_a = 25$ °C

Pour les échantillons d'or 4N revenus à 25 °C, les arêtes sont inférieures à 100 Å, la courbe $E(L) = f(L)$ nous indique alors $E(L) > 0,2$ eV.

La correction à apporter à $\Delta E_t / E_{iv}^f$ diminuant lorsque la taille des tétraèdres augmente, on est tenté d'améliorer la pureté des échantillons. C'est ainsi, qu'après un long recuit dans l'atmosphère, nous avons obtenu, pour des échantillons d'or de pureté commerciale (4N + ATM), des tétraèdres pouvant atteindre jusqu'à 500 Å (cf. PLANCHE 8). Pour ces échantillons la taille moyenne des amas est de 350 Å , ce qui diminue donc $E(L)$ et de ce fait, la correction à apporter à $\Delta E_t / E_{iv}^f$

□ Remarques : → Cependant, lorsque l'on opère sur des échantillons très purs, les cinétiques d'élimination sont très lentes, et le phénomène exothermique que l'on mesure est très dilué dans le temps : l'erreur commise sur ΔE_t augmente . La diminution de la correction à effectuer sur $\Delta E_t / E_{iv}^f$ n'est pas suffisante pour contrebalancer cet inconvénient. On a donc intérêt à utiliser des échantillons 5N n'ayant subi aucun traitement pouvant conduire à une purification.

* Cette valeur n'est donnée qu'à titre indicatif. Nous avons vu en effet (II - 2. 2) que pour des arêtes inférieures à 100 Å $E(L)$ ne pourra plus en toute rigueur représenter la contribution moyenne d'une lacune à l'énergie de l'amas .

→ On pourra aussi accroître la taille des tétraèdres en augmentant la température des revenus. Mais ici encore, la diminution de $E(L)$ correspondante ne compensera pas la perte de précision entraînée sur les mesures calorimétriques (cf. § III-4 du CHAPITRE II) $\square$

Quoi qu'il en soit, l'étude de la FIGURE 33 montre que $E(L)$ tend vers une valeur voisine de 0,1 eV pour des arêtes supérieures à 1000 Å : il semble donc que l'énergie stockée après trempe ne pourra en toute rigueur être identifiée à l'énergie emmagasinée. Nous aurons alors, dans tous les cas, à partir de la mesure de $\Delta E_T / E_{IV}^f$ une valeur par défaut de la concentration lacunaire après trempe.

III-3 APPLICATION DE LA DETERMINATION DU RAPPORT C_T/C_0 A L'ETUDE DU PROCESSUS DE REVENU

Le problème se pose différemment suivant la pureté des échantillons et les vitesses de trempe réalisées, mais dans tous les cas l'évaluation du rapport C_T/C_0 contribue à une meilleure compréhension des cinétiques observées. En particulier, en présence de résultats anormaux, la connaissance de C_T/C_0 permet très souvent d'avancer une explication en relation avec les conditions expérimentales réalisées.

III-3.1 Cas où $C_T/C_0 < 1$

On peut alors supposer que le revenu n'est plus régi uniquement par l'élimination des lacunes sur les tétraèdres. Un certain nombre d'entre elles a pu s'annihiler sur d'autres puits tels que les dislocations ou les "black dots". Il n'est pas rare en effet de constater, sur des échantillons 4NV, un certain nombre de black dots, atteignant un pourcentage non négligeable des amas secondaires formés en fin de revenu.

III-3.2 Cas où $C_T/C_0 > 1$

Ce cas traduit souvent le fait que la totalité du phénomène thermique n'a pas été totalement enregistrée, soit que la température de revenu ait été mal choisie, soit que le processus de revenu lui-même ait été accéléré (création de dislocations fraîches cf. § III-3.3). Ainsi, pour l'or 4NV, où le phénomène de nucléation est certainement hétérogène, si $T_a > 30^\circ\text{C}$, il est probable que la nucléation doit être terminée avant même que l'échantillon ne soit en équilibre thermique avec la cellule laboratoire. La totalité du phénomène n'ayant pas été enregistrée, la quantité de chaleur mesurée est plus faible que celle que l'on pouvait attendre.

III - 3.3 Influence de l'écrouissage

Afin d'étudier l'influence relative des dislocations et des amas en formation en tant que puits durant le revenu, nous avons artificiellement augmenté la densité des dislocations dans un échantillon 5NV en le déformant mécaniquement dans le liquide de trempe à -10°C environ.

Nous avons obtenu comme on pouvait s'y attendre : $(\Delta E_{\uparrow})_{5NV}^{\text{écroui}} < (\Delta E_{\uparrow})_{5NV}$. Si l'on suppose que la variation d'énergie libérée est due à l'élimination d'une concentration $[C]_{\text{disl.}}$ de lacunes sur les dislocations présentes en densité N_d .

$$\Delta (\Delta E_{\uparrow}) = (\Delta E_{\uparrow})_{\text{disl.}} = (\Delta E_{\uparrow})_{5N} - (\Delta E_{\uparrow})_{5N}^{\text{écroui}} = [C]_{\text{disl.}} \cdot E_{iv}^f$$

► *Application numérique* : Nous avons utilisé deux échantillons Johnson-Matthey trempés à 870°C avec une vitesse $V \approx 60000^{\circ}\text{C/sec}$ et revenus à 30°C . Les énergies mesurées étaient les suivantes :

$$(\Delta E_{\uparrow})_{5NV}^{\text{écroui}} = 2,49 \text{ cal/at.g} \qquad (\Delta E_{\uparrow})_{5NV} = 2,85 \text{ cal/at.g}$$

ce qui donne :

$$[C]_{\text{disl.}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

La concentration lacunaire après trempe calculée dans ces conditions est $C_0 = 15,6 \cdot 10^{-5}$. On aura donc $[C]_{\text{disl.}}/C_0 \approx 0,1$. Ainsi, 10% des lacunes auraient été éliminées sur les dislocations.

On pourra à partir de $[C]_{\text{disl.}}$ estimer la densité de dislocations présentes dans cet échantillon. En effet, en supposant qu'à une lacune correspond un site sur une dislocation, on obtient une densité de dislocations $N_d \approx 2,6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ et, en faisant intervenir la notion de rayon effectif (cf. § II-1 du CHAPITRE III) $N_d \approx 9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

III-4 CONCLUSION

Pour des échantillons d'or 5N ayant subi un traitement de stabilisation suivi d'une trempe avec une vitesse $V \approx 60000^{\circ}\text{C/sec}$, l'étude des revenus autour de la température ambiante indique que les seuls puits à considérer dans ce cas sont les amas. Les dislocations ne sont en effet pas en densité assez forte pour jouer le rôle de puits compétitifs durant le revenu.

IV - ETUDE COMPAREE

DES DIFFERENTS RESULTATS OBTENUS

La valeur de E_{iv}^f déterminée précédemment peut sembler un peu faible si on la compare aux résultats reportés dans la littérature. On peut difficilement, par contre, situer la valeur obtenue pour S_{iv}^f car bien peu de valeurs expérimentales sont ici disponibles (cf. *CHAPITRE I*).

Il existe de nombreuses analyses pour retrouver, à partir des résultats expérimentaux obtenus après trempe par résistivité, les valeurs de SIMMONS et BALLUFFI [2] obtenues à l'équilibre. Ces analyses sont de deux sortes :

On réanalyse, pour une vitesse de trempe infinie, les résultats obtenus.

On suppose une légère variation avec la température des paramètres de formation et on calcule $E_{iv}^f(T)$ et $S_{iv}^f(T)$.

IV - 1 CORRECTIONS A APPORTER DANS LE CAS D'UNE VITESSE FINIE

Pour corriger les résultats obtenus dans le cas d'une vitesse finie, on peut employer deux méthodes :

La première consiste à faire varier l'épaisseur des échantillons et à extrapoler les résultats jusqu'à une épaisseur nulle [82]. La critique que l'on peut formuler sur cette méthode est la suivante : lorsque l'on diminue l'épaisseur des échantillons, les calculs faits par JACKSON [83] montrent que les contraintes hydrodynamiques peuvent devenir importantes, le taux en dislocations s'accroît en augmentant la perte de lacunes.

La seconde consiste à faire varier, pour une même épaisseur de l'échantillon, les vitesses de trempe en changeant par exemple le milieu dans lequel s'effectue la trempe [63]. On extrapole ensuite les résultats au cas de la vitesse de trempe infinie. Cette méthode n'est pas toujours satisfaisante car des milieux de trempe différents entraînent souvent une différence dans la courbe de refroidissement (trempes linéaires ou exponentielles par exemple). Par ailleurs SEEGER et MEHRER [39] ont récemment critiqué ces déterminations : ils avancent que les résultats pourraient être perturbés par une déformation des échantillons qui augmenterait, ici aussi, en même temps que les vitesses de trempe.

C'est grâce à cette dernière méthode que BALLUFFI et Al. ont réexaminé les résultats de résistivité obtenus par un certain nombre d'auteurs [66].

La droite de la FIGURE 40 regroupe les résultats qui correspondent

→ pour $T_q > 850$ °C aux résultats expérimentaux obtenus à l'équilibre [2].

→ pour $T_q < 850$ °C à des résultats obtenus par résistivité [63], [16], [84], [13], et corrigés par BALLUFFI et Al.

Nous avons également reporté sur cette figure nos propres valeurs de la concentration lacunaire calculées à partir de (IV-38).

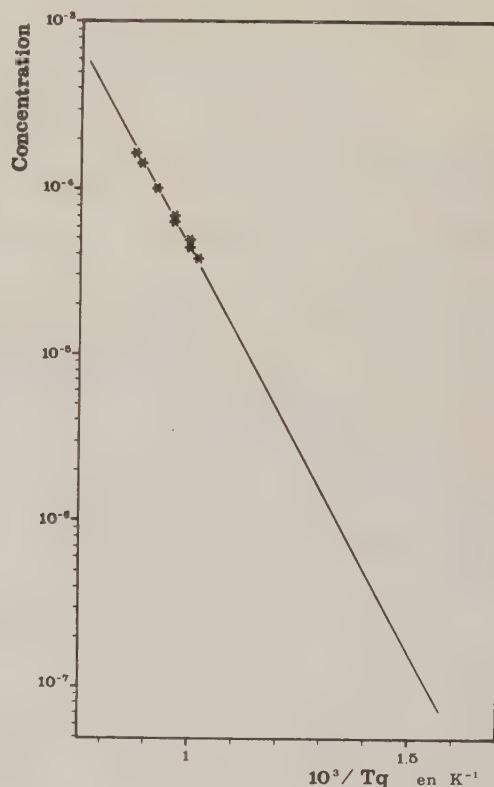


FIGURE 40 : VARIATION DE LA CONCENTRATION LACUNAIRE AVEC LA TEMPERATURE DE TREMPE.

La droite correspond à l'analyse de BALLUFFI et Al. Elle est obtenue Pour $T_q > 850$ °C à partir des résultats de ces auteurs à l'équilibre

Pour $T_q < 850$ °C à partir de résultats obtenus par résistivité par plusieurs auteurs et corrigés par BALLUFFI.

* Concentrations obtenues à partir de nos mesures calorimétriques grâce à la relation (IV-38).

□ Remarque : Nos valeurs expérimentales se placent sur la droite donnant la concentration lacunaire en fonction de $1/T_q$ sans que nous ayons à apporter de correction supplémentaire ∅

On peut se demander si une telle correction n'est pas rendue obligatoire pour les résultats obtenus par résistivité du fait de la section très faible des fils le plus souvent utilisés dans cette méthode. En effet, pour de tels échantillons, les contraintes de trempe, dans le cas de vitesses élevées et de fortes températures T_q , sont certainement importantes et entraînent donc des pertes supérieures à celles que l'on peut avoir dans nos expériences par exemple. Il est à noter qu'une étude effectuée par résistivité sur des fils de gros diamètre (0,5 mm) aboutit à une valeur de l'énergie de formation égale à 0,93 eV sans correction [85] ce qui est en bon accord avec notre propre valeur de E_{iv}^f .

IV-2 CORRECTIONS A APPORTER DANS LE CAS D'UNE VARIATION DES PARAMETRES DE FORMATION AVEC LA TEMPERATURE

Une autre possibilité permettant de retrouver les valeurs obtenues à l'équilibre consiste à envisager une légère variation de E_{iv}^f et S_{iv}^f avec la température. En effet ces deux grandeurs se trouvent liées par la relation :

$$(IV-40) \quad \left[\frac{\delta S_{iv}^f}{\delta T} \right]_P = \frac{1}{T} \left[\frac{\delta E_{iv}^f}{\delta T} \right]_P \quad \text{pour } P = P_{ATM}$$

dès que l'on envisage une variation de température.

On peut justifier [65] qualitativement ces variations, et montrer qu'elles doivent être faibles : en effet, dans un métal à empilement compact, on ne peut s'attendre à un changement radical de la configuration lacunaire qui se trouve être déterminée par la géométrie du cristal et par les forces de liaisons métalliques. Ainsi pour ces métaux, la variation attendue sur S_{iv}^f entre la température de Debye et le point de fusion doit être au maximum de l'ordre de quelques dixièmes de k. Dans ces conditions, la variation correspondante sur E_{iv}^f est encore plus faible.

Certains auteurs décrivent cette variation de la manière la plus simple, en la supposant linéaire [86]

$$(IV-41) \quad E_{iv}^f(T) = E_{iv}^f(T_0) + \alpha_f k(T-T_0)$$

d'où

$$(IV-42) \quad S_{iv}^f(T) = S_{iv}^f(T_0) + \alpha_f k \ln(T/T_0)$$

T_0 est la température de référence que l'on peut choisir égale à T_a température à laquelle s'effectue le revenu et α_f un paramètre indépendant de la température.

□Remarque : LEVINSON et NABARRO, ainsi que GIRIFALCO en utilisant un développement en $(T-T_0)$ de $G_{iv}^f(T)$ obtiennent une analyse différente [87] de celle de NOWICK et DIENES, mais aboutissent aussi à la conclusion que, pour les métaux à empilement compact, les variations de E^f sont faibles. Même conclusion pour FLYNN [87] qui utilise pour ses calculs les variations du module élastique avec la température. Par contre GILDER [87], en prenant pour coefficient de dilatation de la lacune α_v une valeur différente de celle prise pour le coefficient de dilatation de la matrice α_0 , aboutit à des variations sur E^f qui doivent être supérieures à celles prévues par NOWICK et DIENES (qui supposent $\alpha_v = \alpha_0$) □

Afin de donner une estimation des variations de E_{iv}^f et de S_{iv}^f nous avons utilisé l'analyse récente de SEEGER et MEHRER [87] portant sur l'interprétation

des résultats de l'autodiffusion dans l'or. Dans le contexte de l'autodiffusion, c'est la somme $\alpha_f + \alpha_m$ qui intervient dans la variation de l'énergie d'activation (α_m représente alors un paramètre lié, quant à lui, à la variation de l'énergie de migration). Cette somme a été évaluée par NOWICK et DIENES [86] comme devant être inférieure à 1k. A partir des résultats d'autodiffusion, SEEGER et MEHRER retiennent pour le paramètre $\alpha = (\alpha_f + \alpha_m)/2$ un domaine de variation compris entre 0 et 0,3, la valeur la plus probable étant prise égale à 0,2.

Dans ces conditions, en remarquant que nous avons probablement $\alpha_f < \alpha_m$ le domaine de variation de α_f pourra être défini par : $0 < \alpha_f < 0,2$

Il est bon de noter à ce propos que FLYNN [87] trouve pour l'énergie de formation de la lacune une variation en fonction de la température représentant environ le tiers de celle calculée pour l'énergie de migration.

Nous avons reporté FIGURE 41 A et B les variations de E_{IV}^f et S_{IV}^f en fonction de la température en prenant α_f comme paramètre.

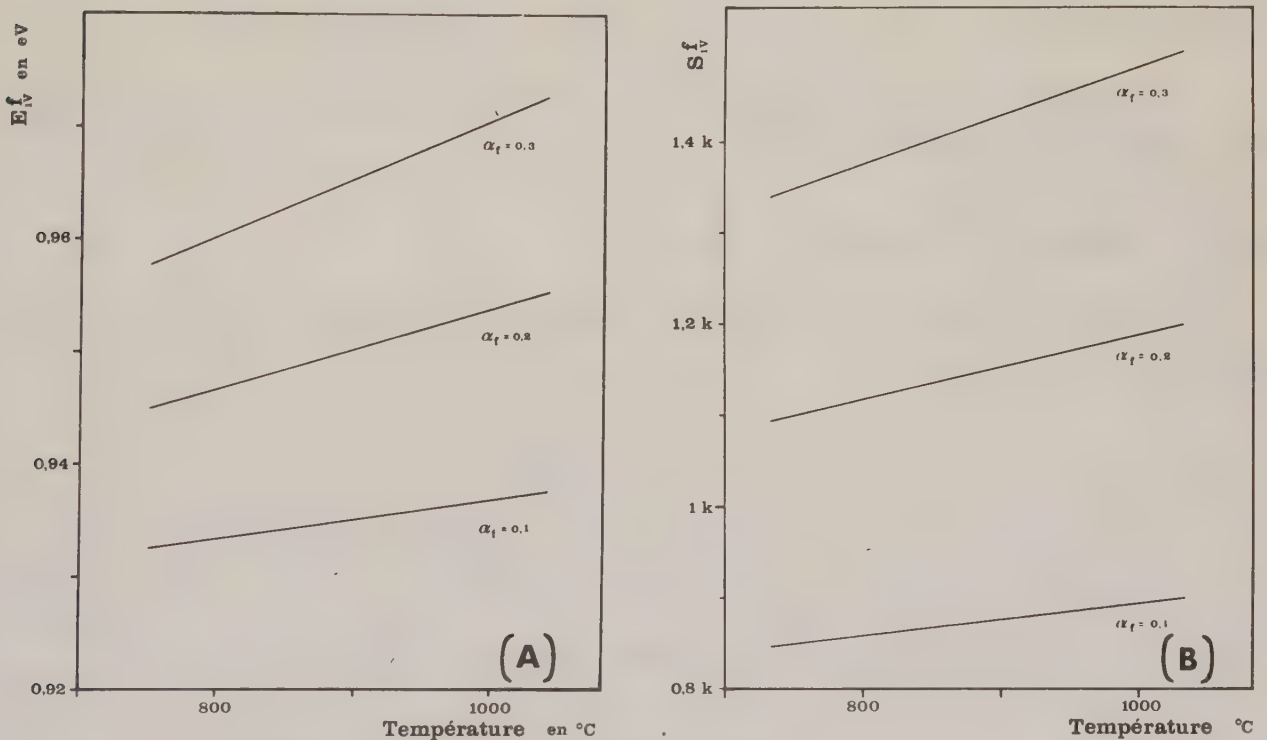


FIGURE 41

VARIATION DE E_{IV}^f ET S_{IV}^f AVEC LA TEMPERATURE POUR $\alpha_f = 0,1 - 0,2$ et $0,3$

L'ajustement des valeurs que l'on peut ainsi obtenir avec les valeurs mesurées directement à l'équilibre par SIMMONS et BALLUFFI doit nous permettre de vérifier si le coefficient α_f se place bien dans l'intervalle défini précédemment. Ainsi, en prenant pour α_f la valeur 0,1, la concentration au point de fusion passe de 0,06 à 0,074 %. Si l'on compare ce résultat à la valeur trouvée à l'é-

quilibre (0,072 %), compte tenu des erreurs expérimentales, l'ajustement est satisfaisant pour les valeurs de α telles que :

$$(IV-43) \quad 0,05 \leq \alpha \leq 0,1$$

IV-3 EVALUATION DE L'ENERGIE DE LIAISON E_{2v}^b

En utilisant les concentrations déterminées à l'équilibre SEEGER ET MEHRER [39] ont tenté de donner une évaluation des paramètres E_{1v}^f , S_{1v}^f et E_{2v}^b compatible avec les résultats d'autodiffusion. Leur analyse suggère pour ces paramètres les valeurs suivantes, à la température ambiante :

$$E_{1v}^f = 0,88 \text{ eV} \quad S_{1v}^f = 0,5 \text{ k} \quad E_{2v}^b = 0,16 \text{ eV}$$

avec une valeur de α égale à 0,2. Ces résultats supposent que $\Delta S_{2v}^b > 1 \text{ k}$.

Nous avons repris l'analyse de ces auteurs afin d'évaluer E_{2v}^b à partir de nos résultats expérimentaux [88]

IV-3-1 Recherche d'une relation liant E_{1v}^f , S_{1v}^f et E_{2v}^b

Pour une température T , nous avons vu (§ II-1) que nous avons les relations (IV-11) et (IV-15) :

$$\begin{cases} C_v^o = C_{1v}^o + 2C_{2v}^o \\ C_{2v}^o = \frac{Z}{2} C_{1v}^{o2} \exp(G_{2v}^b/kT) \end{cases}$$

la concentration en monolacune s'exprimant sous la forme (IV-12) :

$$C_{1v}^o = \exp(S_{1v}^f/k) \cdot \exp(-E_{1v}^f/kT)$$

La résolution de l'équation (IV-11) dans laquelle C_{1v} a été remplacée par sa valeur dans (IV-15) donne :

$$(IV-44) \quad C_{1v}^o = \frac{1}{2Z} \exp(-G_{2v}^b/kT) \left[\sqrt{1 + 4Z \exp(G_{2v}^b/kT) C_v^o} - 1 \right]$$

Si T est assez élevée, on doit tenir compte en outre d'un certain nombre de trilacunes ; l'égalité (IV-44) devra alors être remplacée par :

$$(IV-45) \quad C_{1v}^o \leq \frac{1}{2Z} \exp(-G_{2v}^b/kT) \left[\sqrt{1 + 4Z \exp(G_{2v}^b/kT) C_{1v}^o} - 1 \right]$$

en remplaçant dans (IV-45) C_{1v}^o par sa valeur dans (IV-12) nous obtenons une inégalité liant les paramètres de formation à G_{2v}^b donc à E_{2v}^b puisque :

$$(IV-46) \quad G_{2v}^b = E_{2v}^b - T S_{2v}^b = E_{2v}^b + T \Delta S_{2v}^b$$

ainsi :

$$(IV-47) \quad E_{1v}^f \leq G_{2v}^b + kT \left\{ \frac{S_{1v}^f}{k} + \ln 2Z - \ln \left[\sqrt{1 + 4Z C_{1v}^o \exp(G_{2v}^b/kT)} - 1 \right] \right\}$$

IV-3.2 Evaluation de E_{2v}^b

En utilisant les valeurs de C_{1v}^o déterminées à l'équilibre par SIMMONS et BALLUFFI, pour une température T , on peut tracer, pour la même température les courbes donnant $E_{1v}^f = f(E_{2v}^b)$ où S_{1v}^f est pris comme paramètre variable.

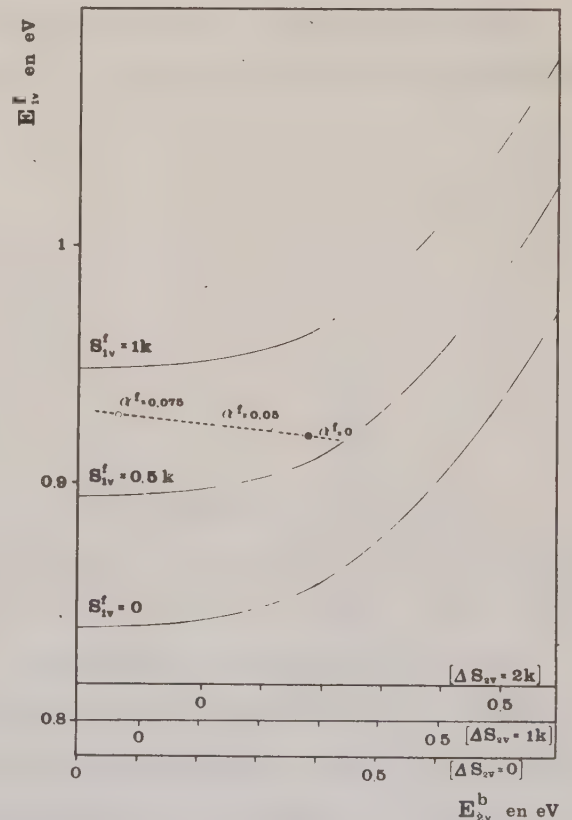
La FIGURE 42 reporte ainsi les courbes obtenues pour la température $T = 0,94 \cdot T_m = 1256$ °K pour laquelle $C_{1v}^o = 4,35 \cdot 10^{-4}$. En utilisant les valeurs ex-

périmentales de E_{1v}^f et S_{1v}^f (§ III-1.2) et en faisant varier α_f suivant la relation (IV-43) la FIGURE 42 va nous permettre d'estimer E_{2v}^b . Ainsi nous avons reporté sur cette figure les valeurs de $E_{1v}^f(T)$ et $S_{1v}^f(T)$ calculées à partir de $E_{1v}^f(T_0) = 0,92$ et $S_{1v}^f(T_0)/k = 0,6$, α_f variant entre 0 et 0,1.

FIGURE 42 : VARIATION DE E_{1v}^f EN FONCTION DE E_{2v}^b
EVALUATION DE E_{2v}^b

Les courbes en traits pleins représentent les variations théoriques de E_{1v}^f en fonction de E_{2v}^b (S_{1v}^f et ΔS_{2v}^b étant pris comme paramètres)

La courbe en pointillés est obtenue à partir de nos valeurs expérimentales en faisant varier α_f dans le domaine $[0 - 0,1]$



La courbe ainsi obtenue délimite un certain intervalle de valeurs permises pour E_{2v}^b . Cet intervalle dépendra de ΔS_{2v}^b . Or la valeur de ΔS_{2v}^b est très mal connue, ce qui entraîne une grande imprécision pour E_{2v}^b .

Suivant qu'ils sont partisans d'une faible ou d'une forte énergie de liaison, les différents auteurs adoptent pour ΔS_{2v}^b des valeurs très différentes. Ainsi SCHOTTKY et Al [71] déterminent pour S_{2v}^b la valeur - 2,2 k (ce qui donne pour E_{2v}^b une valeur maximale de 0,1 eV) alors que WANG et Al [13] envisagent pour S_{2v}^b la valeur - 0,93 k, ce qui leur permet d'expliquer leurs résultats expérimentaux qui conduisent en particulier à $E_{2v}^b \approx 0,4$ eV.

En adoptant les valeurs de ces auteurs, c'est à dire en prenant :

$$1k < \Delta S_{2v}^b < 2k$$

l'étude de la FIGURE 42 indique $E_{2v}^b < 0,3$ eV. Il suffit par ailleurs d'une faible variation de α_f pour diminuer cette énergie de liaison.

Ainsi pour $\alpha_f = 0,05$ nous aurons :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{pour } \Delta S_{2v}^b / k \approx 2 & E_{2v}^b < 0,1 \text{ eV} \\ \text{pour } \Delta S_{2v}^b / k \approx 1 & E_{2v}^b < 0,15 \text{ eV} \end{array} \right.$$

Une telle analyse semble difficilement conciliable avec des résultats donnant pour E_{2v}^b des valeurs aussi fortes que 0,40 eV.

V - CONCLUSION

● Nous avons appliqué dans ce chapitre, la méthode calorimétrique classique permettant de déterminer les paramètres de formation des lacunes. Une telle méthode donne uniquement l'énergie de formation correcte ($E_{iv}^f = 0,92 \pm 0,05$ eV).

En effet, nous avons établi, que, dans la gamme des concentrations où la calorimétrie est utilisée, l'apparition des tétraèdres fausse le calcul exact de l'entropie S_{iv}^f . De la même manière, les déterminations directes des concentrations à partir du rapport : énergie restituée/énergie de formation sont erronées.

L'analyse du bilan énergétique du revenu nous a permis d'évaluer l'entro-

pie de formation ($S_{iv}^{\dagger} = 0,6 k$), ainsi que les concentrations lacunaires présentes après trempe. Ces concentrations sont en bon accord avec les valeurs obtenues à partir des mesures effectuées à l'équilibre par SIMMONS et BALLUFFI.

Une analyse critique des différents paramètres de formation ainsi obtenus permet alors, en considérant les différentes valeurs des ΔS_{2v}^b trouvées dans la littérature, de fixer une borne supérieure à l'énergie de liaison de la bilacune : $E_{2v}^b < 0,30$ eV. Si l'on tient compte par ailleurs d'une légère variation des paramètres de formation avec la température, l'énergie E_{2v}^b est abaissée de moitié environ.

CINQUIEME CHAPITRE

CINETIQUES D'ELIMINATION DES
LACUNES DURANT LE REVENU

Le microcalorimètre utilisé comme oscillographe thermique, nous permettra de suivre le déroulement de la cinétique des revenus.

A l'aide des renseignements ainsi obtenus, nous tenterons d'identifier le ou les défauts qui migrent en justifiant les mécanismes d'annihilation observés. :

I - GENERALITES

Avant d'étudier les cinétiques observées, il nous a semblé utile de rappeler brièvement, d'une part la méthode que l'on peut employer pour analyser théoriquement l'élimination des lacunes et d'autre part les techniques utilisées dans la détermination expérimentale des paramètres cinétiques.

Nous envisagerons exclusivement les techniques relatives aux revenus isothermes, la sensibilité du calorimètre utilisé ne nous permettant pas d'effectuer de revenus isochrones.

I - 1 ANALYSE THEORIQUE DU PHENOMENE D'ELIMINATION DES LACUNES SUR DES AMAS FORMES EN COURS DE REVENU

Connaissant la concentration moyenne C_0 de lacunes créées par la trempe la détermination théorique de leur vitesse d'élimination est un problème de diffusion. Celui-ci peut se trouver compliqué par la présence simultanée de plusieurs types de défauts lacunaires et par la nature complexe du mécanisme d'élimination proprement dit.

I - 1.1 Equations générales

Si l'on suppose que les puits constitués par les amas sont répartis au hasard dans la matrice cristalline, on peut envisager autour de chacun d'eux un "polyèdre d'influence". On peut le considérer comme une sphère de rayon r_1 tel que :

$$N_s = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3}$$

si N_s est le nombre de puits par unité de volume.

Si on suppose d'autre part que les puits ont un rayon de capture r_0 , l'équation de diffusion des lacunes pourra s'écrire en négligeant l'effet éventuel d'

un potentiel d'interaction puits-lacunes :

$$(v-1) \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \Delta C$$

où D est le coefficient de diffusion de la lacune qui migre.

La solution générale de (v-1) est donnée par [89] :

$$(v-2) \quad C(r,t) = \sum_n a_n C_n(r) \exp(-\lambda_n^2 Dt)$$

les solutions à symétries sphériques étant :

$$(v-3) \quad C_n(r) = \frac{1}{r} \sin\{\lambda_n(r-r_0)\}$$

En utilisant les conditions aux limites

$$(v-4) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial C}{\partial r} = 0 & \text{pour } r = r_1 \\ C = 0 & \text{pour } r = r_0 \end{array} \right.$$

et la condition initiale : $C(r,0) = C_0$ pour $t = 0$, et en remarquant que les fonctions C_n sont orthogonales dans l'intervalle (r_0, r_1) on obtient :

$$(v-5) \quad C(r,t) = \frac{C_0}{\lambda_0 \cdot r} \sin\{\lambda_0(r-r_0)\} \exp(-\lambda_0^2 Dt) + \sum_{n \neq 0} a_n C_n(r) \exp(-\lambda_n^2 Dt)$$

avec :

$$(v-6) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda_0^2 = \frac{3r_0}{r_1^3} \left(1 + \frac{9}{5} \frac{r_0}{r_1} + \dots \right) \\ \lambda_n \simeq (2n+1) \frac{r}{2(r_1-r_0)} \simeq (2n+1) \frac{r}{2r_1} \quad (r_1 \gg r_0) \end{array} \right.$$

$\sum a_n C_n(r) \exp(-\lambda_n^2 Dt)$ représente les termes transitoires qui décroissent très rapidement. Une bonne approximation consiste à conserver uniquement le terme fondamental :

$$(v-7) \quad C(r,t) = \frac{C_0}{\lambda_0 r} \sin\{\lambda_0(r-r_0)\} \exp(-\lambda_0^2 Dt)$$

d'où l'on déduit le nombre de lacunes qui précipitent pendant l'unité de temps sur un puits , si J représente le flux de lacunes :

$$n_i = 4\pi r_0^2 |J(r_0)| = 4\pi r_0^2 D \left| \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r_0} = 4\pi r_0 C_0 D \exp(-\lambda_0^2 D t)$$

On ne mesure pas directement n_i , mais la concentration moyenne en lacunes non précipitées $\bar{c}$. (cf. § III-2 du CHAPITRE II)

$$(v-8) \quad \bar{c} = \frac{\int_{r_0}^{r_1} C(r,t) 4\pi r^2 dr}{\int_{r_0}^{r_1} 4\pi r^2 dr} \approx C_0 \exp(-\lambda_0^2 D t)$$

d'où :

$$n_i = 4\pi r_0 \bar{c} D$$

En tenant compte, par ailleurs, de la précipitation sur tous les sites N_s de l'unité de volume :

$$(v-9) \quad -\frac{d\bar{c}}{dt} = n_i N_s = 4\pi r_0 D N_s \bar{c}$$

Cette équation différentielle définit la concentration moyenne $\bar{c}$ dans le système en évolution que l'on étudie.

1-1.2 Discussion

La relation (v-9) correspond à l'élimination d'un seul type de défaut lacunaire sur une densité N d'amas.

Deux sortes de complications peuvent intervenir :

■ Il existe plusieurs types de défauts lacunaires. Dans ce cas, on doit remplacer le coefficient de diffusion D :

$$(v-10) \quad D = D_{xv}^0 \exp(-E_{xv}^m / kT_a),$$

où E_{xv}^m est l'énergie de migration de la x-lacune, par un coefficient de diffusion effectif D_{eff} (cf. § II-2.2 du CHAPITRE I) :

$$(v-11) \quad D_{eff} = \frac{C_1 D_{1v} + 2C_2 D_{2v} + \dots}{C_1 + 2C_2 + \dots}$$

■ Les amas n'existent pas au début du revenu mais se forment en cours de revenu : on peut supposer par exemple une nucléation qui ne serait pas terminée au début du revenu. Nous aurons donc N_s variant au cours du temps.

De la même façon, si les amas grossissent, le rayon de capture peut varier

en fonction du temps, en relation avec les dimensions du puits ou encore avec son efficacité.

Ainsi, dans le cas le plus général, l'équation (v-9) s'écrit :

$$(v-12) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - f_s(t) \cdot D_{eff} \cdot N_s(t) \cdot \bar{c}$$

où $f_s(t)$ est une fonction qui tient compte de la taille, de l'efficacité et des facteurs géométriques relatifs au puits considéré.

Nous verrons par la suite comment cette équation permet de décrire les cinétiques observées expérimentalement.

N.B : On n'exclue pas, à priori que $f_s(t)$ et N_s puissent être comme D_{eff} fonction de T_a .

□ *Remarque* : Ce modèle de calcul, ayant comme base la théorie de la diffusion, s'applique aisément lorsque les amas ont une forme géométrique simple. Par contre pour des amas très petits, contenant moins d'une cinquantaine de lacunes, il devient difficile d'attribuer à de tels agglomérats une forme définie ce qui complique les conditions aux limites.

Dans ce cas, on préfère, soit simuler le problème à l'aide d'un ordinateur (méthode de Monte Carlo [90]), soit mener les calculs à l'aide de la théorie des déplacements au hasard ce qui permet de tenir compte de la structure discrète du réseau cristallin [91], [92] ✕

1-2 ANALYSE EXPERIMENTALE DES REVENUS ISOTHERMES

A coté de l'analyse théorique particulière (§ 1-1) que l'on peut faire de chaque phénomène étudié, il existe un type d'analyse expérimentale issue d'une cinétique empirique générale pouvant s'appliquer à toutes les réactions dites "chimiques".

C'est le cas de tous les phénomènes de précipitation qui interviennent en métallurgie : l'élimination des lacunes trempées pouvant être traitée comme un cas particulier des études de vieillissement.

Le revenu des lacunes, considéré comme une réaction chimique, se caractérisera, comme toutes les réactions chimiques par son ordre γ et par son énergie d'activation E_a .

Sa vitesse s'écrit, sous sa forme la plus générale :

$$(v-13) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = -K_c \cdot f(\bar{c}, T_a)$$

On suppose généralement que f est uniquement fonction de $\bar{c}$: (v-13) s'écrit alors :

$$(v-14) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = -K_c \cdot f(\bar{c})$$

où $f(\bar{c})$ est une fonction de la concentration $\bar{c}$ des lacunes encore à l'état libre au temps t

K_c est la constante de vitesse de la réaction.

On peut ainsi déterminer empiriquement les fonctions f (ou plus exactement leurs intégrales $g = K_c t$) en cherchant les fonctions qui décrivent le mieux les variations de $\bar{c}$ en fonction du temps.

On peut, en principe, utiliser certaines méthodes classiques d'analyse, mais les fonctions ainsi trouvées sont difficilement interprétables. Aussi, on préfère comparer les résultats obtenus à des fonctions décrivant des processus élémentaires connus. On dispose ainsi, dans certains cas, d'un guide pour le choix d'un modèle.

Nous rappellerons brièvement la façon de déterminer γ et E_a qui nous seront utiles pour la recherche du mécanisme de la réaction.

1 - 2 . 1 Détermination de l'ordre des revenus

La méthode la plus classique consiste à supposer que $f(\bar{c})$ peut se mettre sous la forme :

$$(v-15) \quad f(\bar{c}) = \bar{c}^\gamma$$

ce qui donne :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -K_c \bar{c}^\gamma$$

Si le domaine dans lequel varient les températures de revenu n'est pas trop étendu, la constante de vitesse suit la loi d'Arrhénius :

$$(v-16) \quad K_c = K_0 \exp(-E_a/kT_a)$$

On peut utiliser (v-15) sous sa forme intégrée ou sous sa forme différentielle.

■ La méthode de MEECHAN et BRINKMAN [93] utilise la forme intégrée de (v-15) en remarquant que la dépendance de la propriété p (dont le revenu s'effectue) peut s'écrire :

$$(v-17) \quad p^{1-\gamma} = C.(t+M)$$

où C est une constante

$$M = p_0^{1-\gamma}/C.$$

La méthode consiste alors à choisir une valeur de M telle que la courbe $\ln p$ en fonction de $\ln(t+M)$ soit une droite. L'ordre de la réaction s'obtient à partir de la pente de cette droite.

■ La méthode utilisant la forme différentielle de l'équation (v-15) consiste à prendre le logarithme des deux membres et à tracer la courbe $\ln v = f(\ln \bar{c})$ dont la pente donne γ .

La première de ces deux méthodes est très employée. Cependant, elle est assez peu précise et a été critiquée par de nombreux auteurs [94]. On peut notamment lui reprocher d'aboutir à un ordre global ne traduisant pas les variations des γ pouvant se produire lors des variations de concentrations.

1-2.2 Détermination des énergies d'activation

● A PARTIR DES CONSTANTES DE VITESSE : Toutes les autres conditions expérimentales demeurant identiques, on détermine K_c pour diverses températures de revenu T_a .

Cette méthode, bien que directe, présente deux inconvénients :

- la détermination de K_c à partir d'une série de mesures isothermes dépend de la fonction $f(c)$ choisie empiriquement.
- les valeurs de K_c déduites de l'expression (v-14) ne permettent pas de savoir si E_a varie pendant la réaction.

En effet, si plusieurs événements simultanés ou consécutifs ont lieu durant le revenu, la valeur de K_c à chaque instant représente la valeur moyenne des constantes individuelles de chaque événement élémentaire. Si la contribution de chaque événement varie au cours de la réaction, K_c variera en entraînant une modification de E_a . Une telle méthode ne peut donner qu'une valeur moyenne de l'énergie d'activation.

● *A PARTIR DES ISOTHERMES* : Contrairement à la méthode indiquée précédemment, on peut déterminer E_a :

→ indépendamment des fonctions $f(c)$

→ pour différents degrés d'évolution de la réaction.

Pour cela, il suffit de mesurer sur une série d'isothermes effectuées à différentes températures de revenu les temps nécessaires à l'obtention d'un taux donné pour la transformation d'une propriété physique p . L'équation (v-14) peut en effet s'écrire :

$$\frac{dp}{dt} = K_c f(p)$$

ou encore :

$$dt = K_c^{-1} f^{-1}(p) dp$$

qui s'intègre sous la forme :

$$(v-18) \quad t_i = K_c^{-1} \int_{p_0}^{p_i} f^{-1}(p) dp$$

où t_i est le temps nécessaire à la propriété p pour passer de la valeur p_0 à la valeur p_i .

Si la fonction $f(p)$ reste la même dans l'intervalle ΔT_a de température étudié, l'intégrale intervenant dans (v-18) garde une valeur constante.

Dans ces conditions t_i est proportionnel à K_c^{-1} et la pente de la droite $\ln t_i = f(1/T_a)$ donne E_a . Cette méthode est dite "cross cut".

□ *Remarque* : On peut reprendre cette série de mesures en changeant la valeur de la borne p , ce qui revient à étudier la variation de E_a avec l'avancement de la réaction. Si cette variation existe, la valeur mesurée pour p_i est une valeur globale qui intègre les variations de $p=p_0$ à $p=p_i$ ∅

▷ *Critique de la méthode* : On doit nécessairement opérer sur des échantillons aussi identiques que possible, ce qui suppose des traitements thermiques exactement reproductibles. Il convient en fait d'effectuer les différents revenus à partir d'échantillons contenant dans la mesure du possible, la même concentration initiale en lacunes et comportant le même taux de dislocations (d'où l'importance des recuits de stabilisation précédant la trempe).

Il faut insister par ailleurs sur le fait que E_a ne peut être assimilé à l'énergie d'activation d'un événement élémentaire (ici E_{xv}^m) que si l'on a affaire

à un processus simple - ce qui suppose dans (v-12) f_s et N_s ne contenant pas de terme activé -. Dans ces conditions, on peut espérer que la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues à partir de (v-16) nous aidera à découvrir le mécanisme de base de la réaction.

Afin d'étudier plus aisément les cinétiques observées il nous a semblé plus logique d'étudier distinctement les différentes cinétiques de revenu correspondant aux différents types de puits intervenant dans le revenu des échantillons d'Or Johnson-Matthey et d'Or commercial.

1-3 DIVISION DES CINÉTIQUES DE REVENU EN FONCTION DES TYPES DE PUIITS INTERVENANT LORS DU REVENU

Nous avons constaté expérimentalement (cf. § 1-1 du CHAPITRE III) que nous obtenions des cinétiques de revenu différentes suivant la vitesse de trempe réalisée lors de nos expériences. Nous établirons la corrélation existant entre cette variation de cinétique et la variation des puits correspondants.

1-3.1 Rappel des résultats obtenus en microscopie électronique

Nous obtenons des "black dots" dans le cas d'échantillons 4N trempés avec une vitesse $v \approx 30000$ °C/sec (cf. PLANCHE 1). Pour les vitesses $V \geq 60000$ °C/sec, les micrographies révèlent des tétraèdres de fautes d'empilement quelle que soit la pureté de l'échantillon utilisé.

Nous ne reviendrons pas sur les résultats obtenus dans des conditions particulières (recuit dans l'atmosphère, cycle de trempes répétées) évoquées dans le CHAPITRE III.

1-3.2 Résultats obtenus par calorimétrie

● COURBES DE THERMOGENESE : $W(t)$.

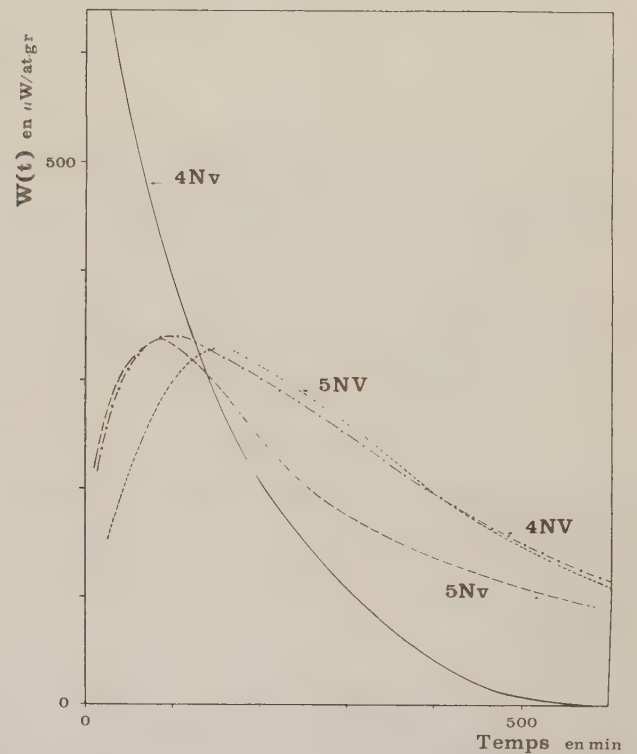
Les courbes $W(t) = dq(t)/dt$ correspondent au débit thermique, donc à la vitesse de libération de la chaleur emmagasinée. Elles sont obtenues à partir de l'équation de Tian (cf. § II-1.1 du CHAPITRE II).

Nous avons reporté dans la FIGURE 43 les courbes $W(t)$ obtenues pour chacun des échantillons utilisés (4Nv, 4NV, 5Nv et 5NV) : les températures de trempe et de revenu sont les mêmes pour tous les échantillons.

FIGURE 43 ;

ETUDE DES DIFFERENTS THERMOGRAMMES OBTENUS
POUR LES 4 TYPES D'ECHANTILLONS : 4NV, 4NV, 5NV
et 5NV .

$$T_q = 870^{\circ}\text{C} - T_a = 25^{\circ}\text{C}$$



□ *Remarques* : → Le zéro figuré sur l'axe des temps correspond au zéro adopté lors de la digitalisation (cf. FIGURE 7 du CHAPITRE II)

→ Les premières valeurs reportées correspondent à $t = 25$ min. Pour les temps inférieurs à cette valeur il faut employer l'équation de Tian généralisée (cf. § II-2.2 du CHAPITRE II).

→ L'erreur expérimentale effectuée sur les courbes $W(t)$ provient principalement de l'évaluation de la pente $d\delta/dt$ intervenant dans l'équation de Tian. Cependant la digitalisation et le traitement sur machine des courbes expérimentales minimisent les erreurs imputables aux différentiations graphiques ∅

Les deux types de courbes obtenues pour $W(t)$ dénotent une cinétique différente. Dans le cas d'échantillons où l'on observe des tétraèdres après le revenu, les vitesses de revenu passent par un maximum, phénomène que l'on ne retrouve pas dans le cas où les "black dots" sont formés.

● *NORMALISATION DES THERMOGRAMMES EN VUE D'UNE INTERPRETATION PLUS GENERALE PERMETTANT EN PARTICULIER LA COMPARAISON ENTRE RESULTATS CALORIMETRIQUES ET RESISTIMETRIQUES -*

■ *Rappel* : DE JONG et KOEHLER [22] ont établi que les courbes $\rho(t)/\rho_0$ en fonction de t obtenues en résistivité pouvaient être normalisées en traçant

le rapport f :

$$(v-19) \quad f = \frac{\rho(t) - \rho_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}}$$

en fonction de $t/t_{\frac{1}{2}}$,

où $\rho(t)$ est la résistivité au temps t

ρ_0 la résistivité initiale après trempe

ρ_{∞} la résistivité après un temps de revenu infini

$t_{\frac{1}{2}}$ le temps nécessaire pour que f atteigne la moitié de sa valeur initiale.

Ces auteurs ont montré que ces courbes $f = \Psi(t/t_{\frac{1}{2}})$ présentaient la même allure pour des températures de trempe comprises entre 845 et 950 °C et pour une même température de revenu $T_a = 40$ °C. Ils en ont conclu que ce type de courbes caractérisait une cinétique particulière correspondant au même phénomène d'élimination.

■ *Signification physique du rapport $f(t)$* : DE JONG et KOEHLER ont établi que f représentait la fraction de lacunes encore à l'état libre à l'instant t , c'est à dire le rapport $C(t)/C_0$. En effet :

$$(v-20) \quad \rho(t) = \rho_L(t) + \rho_T(t)$$

où $\rho_L(t)$ est la résistivité due à la présence des lacunes $\{\rho_L(t) = C_v \cdot \rho_v\}$

$\rho_T(t)$ la résistivité due aux tétraèdres qui se forment (avec $\rho_T = 0$ pour $t = 0$)

$$\rho_T(t) = n_a a^2 \sqrt{3} \{\rho_0 - \rho_L(t)\} \cdot \frac{\rho_{SF}}{\rho_v} = K \{\rho_0 - \rho_L(t)\} \frac{\rho_{SF}}{\rho_v}$$

et

$$\rho_T(\infty) = \rho_{\infty} = n_a a^2 \sqrt{3} \cdot \rho_{SF} \frac{\rho_0}{\rho_v} = K \cdot \rho_{SF} \frac{\rho_0}{\rho_v}$$

où ρ_{SF} est la résistivité du défaut d'empilement par unité de surface

n_a le nombre d'atomes par cm^3 .

En remplaçant dans (v-19) les différentes résistivités par leurs valeurs on obtient bien :

$$f = \frac{\rho(t) - \rho_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} = \frac{\rho_L(t)}{\rho_0} = \frac{C(t)}{C_0}$$

□ *Remarque* : On peut exprimer f en fonction du paramètre $F_{res} = \rho(t)/\rho_0$ généralement étudié.

(v-21)

$$f = \frac{\rho(t) - \rho_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} = \frac{F_{res} - R}{1 - R}$$

où $R = \rho_{\infty} / \rho_0$.

Le rapport R dépend de la pureté des échantillons utilisés. Ainsi SIEGEL [14] a montré que ce rapport pouvait augmenter de 4 à 16 % lorsque la pureté diminuait.

■ *Evaluation du rapport f en calorimétrie* : Il nous a semblé intéressant d'établir, dans le cadre de nos manipulations, l'expression de f, afin de pouvoir comparer les courbes obtenues par ces différentes méthodes.

Par ailleurs, $f = \Psi(t/t_{1/2})$ dépendant du type de puits intervenant lors de l'élimination des lacunes, il était intéressant de voir si l'on obtenait deux courbes distinctes pour les "black dots" et pour les tétraèdres.

Nous avons déjà vu au CHAPITRE IV comment on pouvait calculer l'énergie non libérée pendant le revenu, c'est à dire l'énergie encore emmagasinée dans le cristal par l'intermédiaire des tétraèdres formés. Par analogie avec la résistivité nous appellerons q_{∞} la quantité de chaleur correspondant à cette énergie non libérée :

$$q_{\infty} = q_T(\infty)$$

Ainsi le paramètre f pourra se formuler :

(v-22)

$$f = \frac{q(t) - q_{\infty}}{q_0 - q_{\infty}}$$

où $q(t)$ est l'énergie emmagasinée dans le cristal à l'instant t

q_0 l'énergie emmagasinée après trempe ($q_0 = C_0 E^f$)

De la même façon nous pourrions écrire :

(v-23)

$$q(t) = q_L(t) + q_T(t)$$

où $q_L(t)$ représente l'énergie relative aux lacunes (emmagasinée sous forme potentielle soit $q_L(t) = C(t) \cdot E^f$)

$q_T(t)$ l'énergie relative aux tétraèdres qui se forment.

En adoptant les mêmes notations qu'au CHAPITRE IV et en appelant $n^*(t)$ le nombre de lacunes ayant disparu dans les tétraèdres à l'instant t, on peut écrire :

$$q_T(t) = n^*(t) \cdot E(L)$$

$$\text{où } n^*(t) = \{C_0 - C(t)\} n_a$$

$$\text{et } E(L) = E_T(L)/N \text{ cf. (IV-24)}$$

Soit :

$$q_T(t) = k \{C_0 - C(t)\} E_T(L)$$

$$\text{et } q_T(\infty) = q_\infty = k C_0 E_T(L)$$

Ainsi :

$$\frac{q(t) - q_\infty}{q_0 - q_\infty} = \frac{q_T(t) + q_L(t) - q_\infty}{q_0 - q_\infty} = \frac{C(t)E^f + k\{C_0 - C(t)\}E_T(L) - kC_0E_T(L)}{C_0E^f - kC_0E_T(L)}$$

$$f(t) = \frac{C(t)\{E^f - kE_T(L)\}}{C_0\{E^f - kE_T(L)\}} = \frac{C(t)}{C_0}$$

Le rapport (v-22) représente bien la fraction de lacunes encore à l'état libre à l'instant t .

■ *Relation entre f et la variable d'étude F définie au CHAPITRE II :*

F est le rapport expérimental :

$$(v-24) \quad F = \frac{Q(t)}{Q_0} = 1 - \frac{Q'(t)}{Q_0}$$

où $Q'(t)$ représente la quantité de chaleur effectivement libérée à l'instant t
 Q_0 est la quantité de chaleur totale libérée au cours du revenu $Q_0 \neq q_0$ (q_0 est la quantité de chaleur emmagasinée après trempe)

$$\text{or } Q(t) = Q_0 - Q'(t) = C(t) [E^f - E(L)]$$

$$Q_0 = C_0 [E^f - E(L)]$$

Nous aurons donc :

$$(v-25) \quad F(t) = \frac{C(t)}{C_0} = f(t)$$

Le rapport F ainsi défini, est différent du rapport $F' = q(t)/q_0$, représentant quant à lui le rapport de la quantité de chaleur emmagasinée au temps t à celle emmagasinée au temps $t = 0$. On peut remarquer que ce rapport F' est analogue au rapport $\rho(t)/\rho_0$ mesuré en résistivité. En effet, les courbes F' , tout comme les courbes $\rho(t)/\rho_0$ tendent vers une asymptote lorsque $t \rightarrow \infty$.

On le montre en remarquant que F' peut s'écrire :

$$F' = \frac{q(t)}{q_0} = \frac{C(t)E^f + [C_0 - C(t)]E(L)}{C_0 E^f} = \frac{C(t)[E^f - E(L)] + C_0 E(L)}{C_0 E^f}$$

$$F' = \frac{Q(t) + C_0 E(L)}{Q_0 + C_0 E(L)} = \frac{Q_0 - Q'(t) + C_0 E(L)}{Q_0 + C_0 E(L)} = 1 - \frac{Q'(t)}{Q_0 + C_0 E(L)}$$

en introduisant $F = Q(t)/Q_0 = 1 - [Q'(t)/Q_0]$:

$$F' = 1 - \frac{(1-F)Q_0}{Q_0 + C_0 E(L)} = 1 - \frac{(1-F)[E^f - E(L)]}{E^f}$$

avec $R = E(L)/E^f$, nous aurons :

$$(V-26) \quad F' = R(1-F) + F$$

Lorsque $t \rightarrow \infty$, F' tend donc vers la valeur limite $E(L)/E^f$, comme le montre la FIGURE 44. Ainsi, les courbes $F'(t)$ sont analogues aux courbes $F_{res.} = \rho(t)/\rho_0$ obtenues en résistivité.

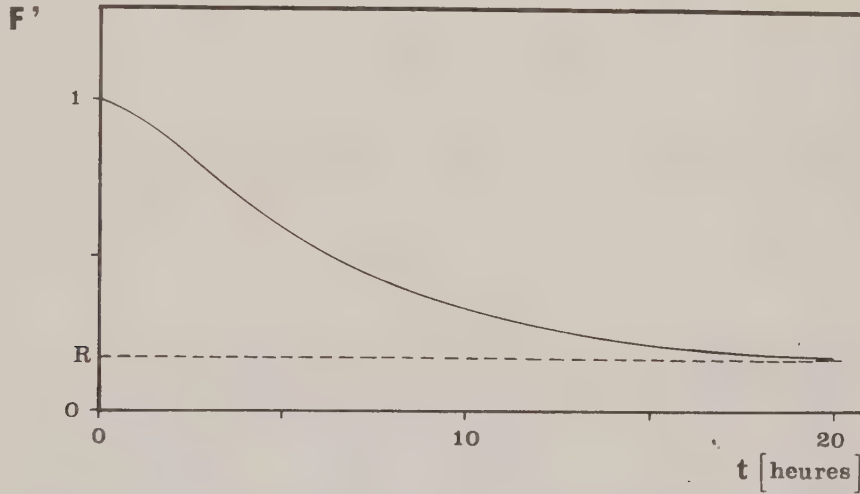


FIGURE 44 : COURBE DONNANT LA VARIATION DE F' AVEC LE TEMPS

Echantillon 5NV - $T_q = 870^\circ\text{C}$ - $T_a = 20^\circ\text{C}$

□ *Remarque* : Le rapport R dépend, tout comme en résistivité de la pureté du métal. En effet, nous avons vu au chapitre précédent qu'un abaissement de la pureté entraîne une diminution de l'arête L donc une augmentation de $E(L)$, ce qui se traduit par une augmentation de R .

Le rapport étudié en résistivité est donné par :

$$f_{res} = \frac{F_{res} - R}{1 - R}$$

on peut donc montrer par analogie que le rapport $C(t)/C_0$ peut se mettre sous la forme :

$$(v-27) \quad f = \frac{F' - R}{1 - R}$$

En remplaçant dans (v-27) F' par sa valeur évaluée dans (v-26), on peut retrouver la relation (v-25), en effet :

$$f = \frac{R(1-F) + F - R}{1 - R} = F \quad \square$$

La variable d'étude $F(t)$ définie au CHAPITRE II représente donc bien la fraction de lacunes encore libres à l'instant t

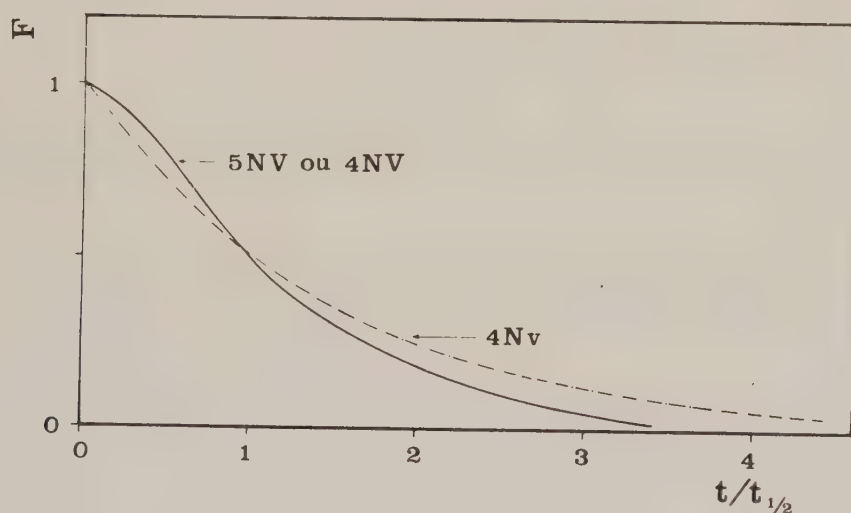


FIGURE 45

INFLUENCE DU TYPE DE Puits SUR LA COURBE $F = \psi(t/t_{1/2})$

- Courbes $F = \psi(t/t_{1/2})$ obtenues dans le cas de "black dots" et dans le cas de tétraèdres.

Nous reviendrons plus en détail sur ces courbes, en particulier lors de l'interprétation des résultats concernant l'élimination des lacunes sur les tétraèdres (§ III-1.1). Nous nous bornerons simplement ici à souligner la différence existant entre les courbes F obtenues pour ces deux types de puits (FIGURE 45).

□ Remarque : Les deux courbes présentent une allure distincte en particulier pour $F > 0,5$ □

Ayant mis en évidence l'existence de deux cinétiques différentes correspondant à deux types de puits distincts pour les lacunes, nous étudierons successivement l'élimination des lacunes sur chacun d'entre eux.

II - ELIMINATION DES LACUNES DE TREMPE SUR LES "BLACK DOTS"

II - 1 ETUDE EXPERIMENTALE

Nous exposerons ici les résultats obtenus, et nous les exploiterons à l'aide des techniques d'étude des cinétiques "chimiques" (cf. § 1-2).

II - 1 . 1 Analyse et Exploitation des courbes expérimentales

● COURBES OBTENUES :

■ *Courbes de thermogénèse $W(t)$* : Nous nous proposons de passer des courbes enregistrées $\delta(t)$ aux courbes vraies $W(t)$. Exception faite pour le début des courbes, le revenu peut être décrit par l'équation de Tian (cf. § 1-1.1 du CHAPITRE II). Pour le tout début des courbes il faut en toute rigueur employer l'équation de Tian généralisée (cf. § II-2.2 du CHAPITRE II).

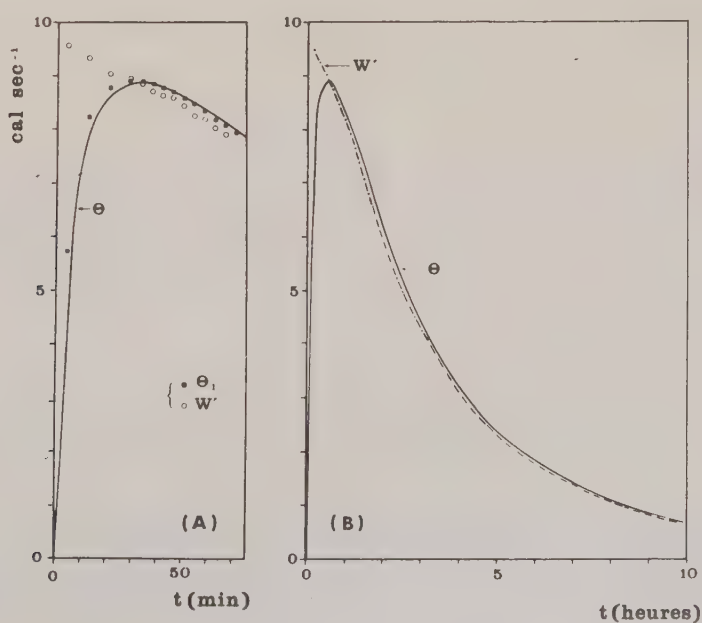


FIGURE 46

EXEMPLE DE CORRECTION DES COURBES ENREGISTREES

$$T_q = 855^\circ\text{C} - T_a = 16^\circ\text{C} - \tau_1 = 360 \text{ sec} - \tau_2 = 90 \text{ sec} - p/g = 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ W/mm}$$

La FIGURE 46 a retrace, pour les débuts de courbes, les diverses corrections permettant de passer de θ à θ_1 puis à $W'(t)$. La FIGURE 46 b donne l'allure générale des courbes $W(t)$ après correction.

□ *Remarques* : → Nous avons pris comme exemple un échantillon ayant subi un revenu à 16 °C, température à laquelle la réaction bien que rapide permet cependant d'effectuer dans de bonnes conditions la correction relative au début des courbes.

→ On peut remarquer dès à présent, que contrairement aux échantillons pour lesquels il y a formation de tétraèdres, les courbes $W(t)$ ne passent pas par un maximum ; ce fait semble confirmer qu'il n'existe ici qu'un seul stade qui correspondrait à la croissance des black dots ✓

■ *Isothermes de revenu* : Afin de déterminer les paramètres expérimentaux de la cinétique étudiée, nous avons tracé les isothermes relatives à plusieurs températures de revenu. Dans la FIGURE 47 nous avons reporté les résultats d'isothermes correspondant à la même concentration initiale en lacunes trempées et pour des températures de revenu variant entre 20 et 35 °C.

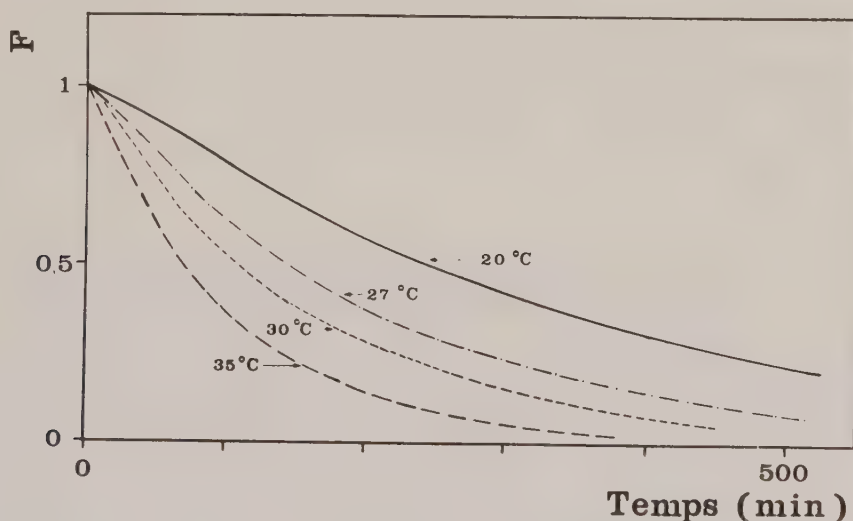


FIGURE 47 :

COURBES $F(t)$ OBTENUES POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE REVENU
Echantillons 4Nv - $T_q = 855$ °C

□ *Remarque* : Pour tracer ces isothermes nous avons choisi des échantillons ayant libéré une énergie moyenne de 1,7 cal/at.g. Les différentes quantités de chaleur sont égales, à 5 % près ✓

● DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA REACTION

■ *Détermination de l'ordre de la réaction* : Nous pouvons obtenir γ à partir de la pente de la droite $\ln (dF/dt) = f(\ln F)$ ou plus simplement à partir de la pente de $\ln W = f(\ln F)$. En effet W calculé à partir de l'équation de Tian représente la vitesse de la réaction dq/dt , à une constante près.

N.B. Ces différentes valeurs de dF/dt et de W sont obtenues directement à partir du programme d'exploitation des courbes.

Nous avons reporté FIGURE 48 les valeurs de $\ln (dF/dt)$ en fonction de $\ln F$ pour les quatre revenus de la FIGURE 47. Nous pouvons constater que pour ces revenus, nous obtenons pour γ une valeur très voisine de 1.

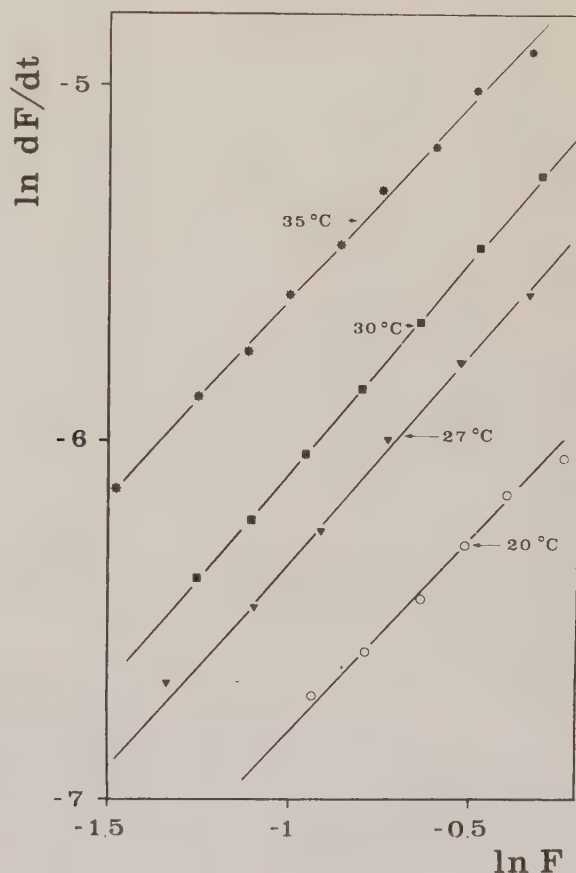


FIGURE 48 :
DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION
POUR LES DIFFERENTS REVENUS DE LA FIGURE 47

□ *Remarque* : Nous avons affaire à une réaction rapide, et les premiers points correspondent à une fraction déjà restituée représentant environ 15 % du revenu total. Par ailleurs, on trouve pour la fin du revenu une valeur pour γ inférieure à 1 ; il est cependant à noter que l'on ne doit s'attendre pour les fins de courbes qu'à une précision assez faible ∅

■ *Détermination de l'énergie d'activation E_a* : Cette énergie E_a est déterminée par la méthode du "cross cut" exposée au § 1-2.2.

Les valeurs obtenues pour divers degrés d'avancement de la réaction nous permettent de tracer les droites $\ln t_i = f(1/T_a)$ (cf. FIGURE 49).

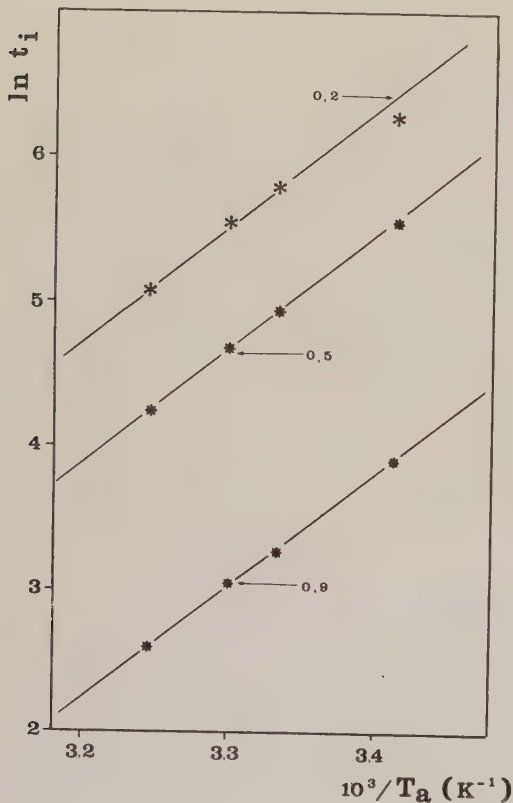


FIGURE 49 : DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION POUR LES DIFFERENTS REVENUS DE LA FIGURE 47

t_i est exprimé en min

La pente de ces différentes droites nous permet d'atteindre l'énergie d'activation :

$$E_a = \{0,68 \pm 0,03\} \text{ eV}$$

L'étude de ces droites $F = 0,9 - 0,5$ et $0,2$ nous permet de constater que la majorité du revenu. E_a est constante durant la majorité du revenu.

II - 1.2 Détermination d'une loi expérimentale

La détermination des paramètres de la réaction ayant conduit aux résultats suivants : $\gamma \approx 1$ et $E_a = \text{cste}$, l'équation de vitesse de la réaction pourra s'écrire en utilisant (v-14) :

(v-28)

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -K_c \bar{c}$$

soit :

$$\bar{c} = C_0 \exp(-K_c t)$$

ou encore :

$$F = \exp(-K_c t)$$

La validité d'une telle loi peut aisément être vérifiée en traçant $\ln F$ en fonction du temps. Ce test est représenté FIGURE 50 , il semble bien être positif pour la série de manipulations étudiée, sauf pour les fins de courbes.

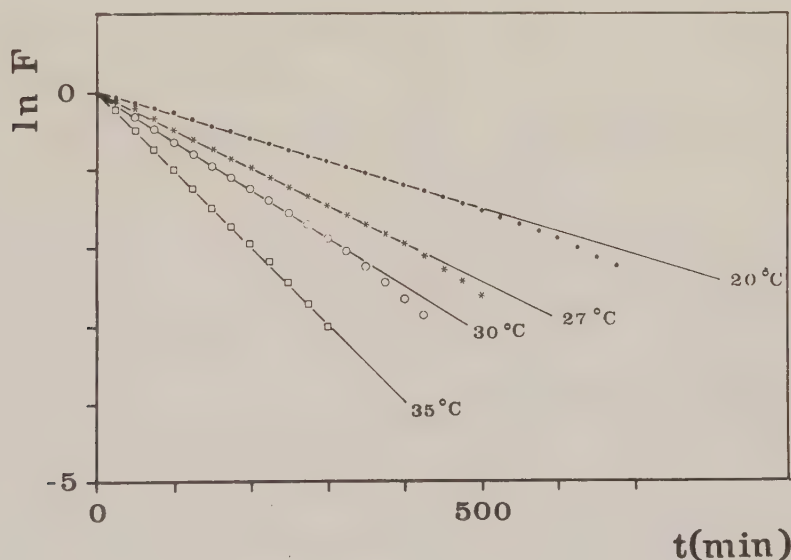


FIGURE 50 :

COURBES $\ln F$ EN FONCTION DU TEMPS - TEST DE CINETIQUES DE PREMIER ORDRE POUR LES REVENUS DE LA FIGURE 47 -

La pente des droites obtenues permet en outre d'atteindre les différentes constantes de vitesse K_c .

Nous avons vu (§ 1-2.2) que nous pouvons aussi obtenir l'énergie d'activation moyenne à partir de la pente de la droite $\ln K_c = f(1/T_a)$. La FIGURE 51 nous donne pour E_a la valeur :

$$E_a = \{ 0,66 \pm 0,03 \} \text{ eV}$$

valeur qui se trouve être en très bon accord avec l'énergie d'activation mesurée grace à la méthode du "cross cut".

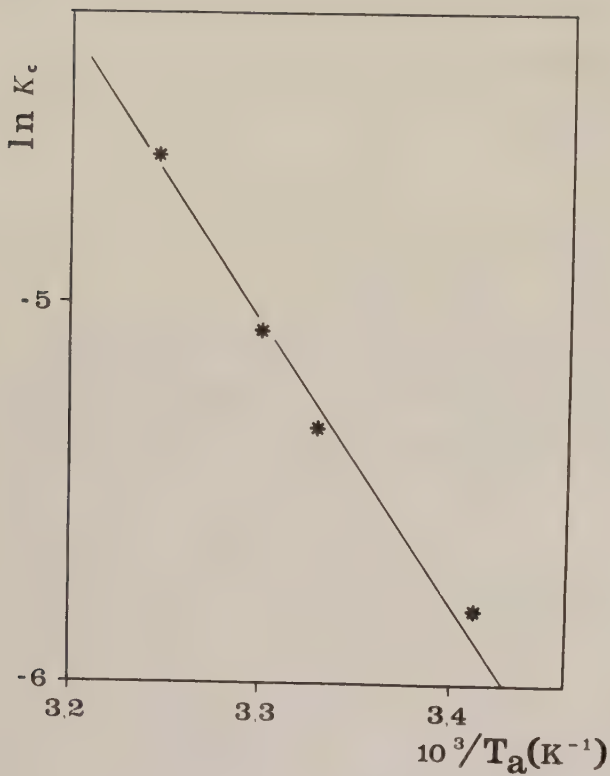


FIGURE 51 :

DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION
A PARTIR DES CONSTANTES DE VITESSES

K_c est exprimé en sec^{-1}

II - 2 ETUDE THEORIQUE ET INTERPRETATION

A partir des resultats expérimentaux exposés dans le § II-1 et de l'analyse théorique de la première partie du chapitre, nous tenterons d'interpréter les cinétiques obtenues.

II - 2.1 Détermination de la loi régissant l'élimination des lacunes sur les "black dots"

● *EQUATION REGISSANT LE REVENU* : Les cinétiques observées sont d'ordre 1. Cela suppose que, dans l'équation (v-12) prise sous sa forme la plus générale :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = - f_s \cdot D_{\text{eff}} \cdot N_s \cdot \bar{c}$$

f_s , D_{eff} et N_s sont indépendants du temps c'est à dire de la concentration.

On peut alors en conclure :

■ que les "black dots" peuvent être considérés comme des puits de capa-

cité infinie et de rayon de capture constant ($f_s = \text{cste}$),

■ les "black dots" sont formés durant ou aussitôt après la trempe ($N_s = \text{cste}$),

■ les défauts lacunaires qui migrent sont d'un seul type ($D_{\text{eff}} = \text{cste}$).

▷ L'énergie d'activation E_a reste constante tout au long de la réaction, ce qui traduit deux faits :

■ il ne peut exister qu'un seul type de défauts lacunaires, xv, migrant durant le revenu. En effet s'il existait par exemple à la fois des mono et des bilacunes, on mesurerait une énergie de migration effective correspondant à :

$$(v-29) \quad D_{\text{eff}}(c) = \frac{C_{1v} D_{1v} + 2C_{2v} D_{2v}}{C_{1v} + 2C_{2v}}$$

ce qui se traduirait par une variation de E_a au cours du revenu.

□ *Remarque* : Suivant la proportion en monolacunes, E_{eff}^m pourrait varier de $(E_{2v}^m - E_{2v}^b)$    E_{1v}^m alors que l'ordre serait quelconque. γ pourrait être égal à 2 si $2C_{2v}D_{2v} \gg C_{1v}D_{1v}$ et $C_{1v} \gg 2C_{2v}$.

■ Il ne peut exister qu'un seul type de phénomène durant toute l'élimination des lacunes. En effet, des phénomènes successifs auraient comme conséquence une variation de l'énergie d'activation.

▷ Ainsi donc en supposant qu'il n'existe pas d'autre terme activé que l'énergie de migration du défaut considéré :

$$(v-30) \quad E_a = E_{xv}^m$$

et l'équation régissant cette élimination sera obtenue à partir de (v-8) et (v-9)

$$(v-31) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - \lambda_0^2 D_{xv} \bar{c}$$

où $1/\lambda_0$ est le parcours moyen effectué par la lacune avant de s'éliminer.

$\lambda_0^2 \cdot D_{xv}$, représente la valeur de la constante de vitesse de la relation (v-28).

● *DETERMINATION DU TYPE DE DÉFAUT QUI MIGRE* : L'énergie d'activation trouvée est trop faible pour être identifiée à E_{1v}^m . Elle peut par contre représenter E_{2v}^m .

Rappelons que SCHULE et Al [95], dans des conditions expérimentales assez comparables, avaient obtenu des énergies comprises entre 0,60 et 0,66 eV (avec des $\gamma = 1,5$). SIEGEL, de son coté, déterminait une énergie d'activation

$E_a = \{ 0,70 \pm 0,04 \}$ eV [14] dans une gamme de pureté très étendue, dans laquelle se trouve vraisemblablement incluse la pureté de nos échantillons.

En supposant donc que les bilacunes contrôlent la vitesse de la réaction, l'équation (v-31) s'écrit :

$$(v-32) \quad \frac{d\bar{c}_{2v}}{dt} = - \lambda_0^2 \cdot D_{2v} \cdot \bar{c}_{2v}$$

Nous avons tenté de justifier cette relation en comparant les λ_0 expérimentaux obtenus par microscopie électronique et les λ_0 calculés à partir de K_c/D_{2v} où K_c est obtenu par microcalorimétrie.

● EVALUATION DE λ_0^2 : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR CALORIMETRIE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE -

■ On peut obtenir λ_0^2 à partir des équations de diffusion en tenant compte des conditions aux limites qui dépendent de la nature des puits (cf. § I-1.1).

■ Dans le TABLEAU V-1 nous avons regroupé les λ_0^2 calculés, à partir des relations théoriques précédentes, grâce à nos mesures de microscopie électronique .

TYPE DE PUIITS	RELATIONS UTILISEES	λ_0^2 (cm ⁻²)
DISLOCATIONS	$\lambda_0^2 = N_d$	$10^7 - 10^8$
BOUCLES DE DISLOCATIONS	$\lambda_0^2 = 8 \ r_0 \ N_A$	$4 \cdot 10^{10}$
SPHERES	$\lambda_0^2 = 4\pi \ r_0 \ N_A$	$6,28 \cdot 10^{10}$
TETRAEDRES	$\lambda_0^2 = 2 \ \pi \ L \ N_A$	$6,28 \cdot 10^{10}$

TABLEAU V - 1
DETERMINATION THEORIQUE DE λ_0^2 POUR LES DIFFERENTS TYPES DE PUIITS CONSIDERES

Pour λ_0^2 correspondant aux dislocations, nous avons utilisé l'évaluation de N_d du § II-3.1 du CHAPITRE III .

Pour λ_0^2 correspondant aux autres types d'amas, nous avons utilisé les résultats de microscopie électronique figurant dans le TABLEAU III-1 . Ils sont relatifs à une température de revenu $T_a = 25$ °C : les "black dots" observés ont une densité $N_A \approx 50 \cdot 10^{15}$ cm⁻³ et mesurent environ 20 Å, ce que l'on assimile, pour le calcul, au diamètre $2r_0$ des boucles ou des sphères ou à l'arête L des tétraèdres.

□ Remarque : Pour évaluer λ_0^2 dans le cas des tétraèdres, nous avons pris :

$$\lambda_0^2 = 3 \ r_0 / r_1^3 \quad \text{où} \quad r_0 = L/2 \ [96] \quad \text{et} \quad r_1 = (3/4\pi N_A)^{1/3} \ \varnothing$$

■ On peut d'autre part obtenir λ_0^2 à partir de résultats calorimétriques, sans faire d'hypothèse sur la nature des puits intervenant lors du revenu.

En effet, l'intégration de l'équation du revenu (v-32) donne :

$$(v-33) \quad C_{2v} = C_0 \exp(-\lambda_0^2 \cdot D_{2v} \cdot t)$$

et :

$$(v-34) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{1}{\lambda_0^2 \cdot D_{2v}} \\ D_{2v} = \frac{1}{6} a^2 \cdot \exp\left(\frac{S_{2v}^m}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{2v}^m}{k \cdot T_a}\right) \end{array} \right.$$

λ_0^2 est alors obtenu à partir des relations (v-34) en prenant pour évaluer D_{2v} : $E_{2v}^m = E_a = 0,68$ eV, par ailleurs les valeurs de τ sont déduites soit des différentes constantes de vitesse K_c obtenues FIGURE 50, soit des mesures de $t_{1/2}$ à partir des isothermes de la FIGURE 47. Les différentes valeurs obtenues pour λ_0^2 sont regroupées dans le TABLEAU V-2.

T_a degré C	K_c min ⁻¹	τ en sec déduits des K_c	τ en sec déduits des $t_{1/2}$	$\lambda_0^2 = \frac{1}{\tau D_{2v}}$ cm. ²
20	$0,306 \cdot 10^{-2}$	$1,96 \cdot 10^4$	$2,17 \cdot 10^4$	$5,01 \cdot 10^{10}$
27	$0,484 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^4$	$1,26 \cdot 10^4$	$4,80 \cdot 10^{10}$
30	$0,620 \cdot 10^{-2}$	$0,96 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^4$	$4,78 \cdot 10^{10}$
35	$0,980 \cdot 10^{-2}$	$0,61 \cdot 10^4$	$0,65 \cdot 10^4$	$4,87 \cdot 10^{10}$

TABLEAU V - 2

■ Comparaison des résultats : Les valeurs expérimentales obtenues par calorimétrie sont en bon accord avec celles calculées à partir des résultats de microscopie électronique, pour les divers types d'amas considérés, ce qui semble confirmer la validité de la relation (v-32).

II - 2.2 Détermination de la nature des "black dots"

Nous nous proposons d'identifier, à l'aide des résultats expérimentaux obtenus en microcalorimétrie et en microscopie électronique, ce type de défaut secondaire encore assez mal connu.

● INDICATIONS APPORTEES PAR LE CALCUL DU NOMBRE DE SAUT $\bar{m}$:

Le nombre de sauts, effectué par seconde est donné par :

$$(v-35) \quad \bar{m} = Z \cdot v_{2v} \cdot \tau$$

où τ est donné par la relation (v-34)

$$v_{2v} = \exp(S_{2v}^m / k) \exp(-E_{2v}^m / kT_a)$$

Z est le nombre de coordination autour de la bilacune.

On peut donc obtenir $\bar{m}$ à partir des valeurs de λ_0^2 . En effet :

$$(v-36) \quad \bar{m} = \frac{6 \cdot Z}{\lambda_{0a}^2}$$

Le calcul effectué à partir des valeurs de λ_0^2 figurant dans le TABLEAU V.1 (c'est à dire pour $T_a = 25$ °C) donne :

$$\bar{m}_{\text{disl}} = 10^9 - 10^{10} ; \bar{m}_{\text{sphère}} = 3,6 \cdot 10^5 ; \bar{m}_{\text{boucle}} = 5,4 \cdot 10^5 ; \bar{m}_{\text{tétraèdre}} = 3,6 \cdot 10^5$$

Si l'on calcule pour une température de revenu voisine $T_a = 27$ °C, la valeur de $\bar{m}$ à partir de λ_0^2 obtenue par calorimétrie (cf. TABLEAU V.2), on obtient :

$$\bar{m} = 4,5 \cdot 10^5$$

Il est certain qu'une telle valeur est trop faible pour représenter une élimination sur les dislocations.

Cependant, il semble difficile, compte tenu de la faible précision de ces mesures expérimentales, d'identifier les "black dots" avec un type bien défini d'amas.

● ESSAI D'IDENTIFICATION A PARTIR DES CONCENTRATIONS LACUNAIRES ENGAGEES DANS LES "BLACK DOTS".

■ *Evaluation des concentrations lacunaires à l'aide de la microscopie électronique* : On peut calculer la concentration C_A des lacunes engagées dans chaque type d'amas à partir des données de microscopie électronique : dimension et densité de ces amas.

Ces différents résultats figurent dans le TABLEAU V.3. Nous avons considéré pour N_A les valeurs $25 \cdot 10^{15}$ - $50 \cdot 10^{15}$ et $75 \cdot 10^{15}$ ce qui revient à accorder à la détermination de la densité une marge d'erreur de 50%.

		CONCENTRATION EN LACUNES ENGAGEES DANS LES AMAS		
TYPE D'AMAS	RELATIONS UTILISEES	$N_A = 75.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$N_A = 50.10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$N_A = 25.10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Tétraèdres	$C_A = \frac{N_A L^2}{n_a a^2}$	3.10^{-5}	2.10^{-5}	10^{-5}
Boucles	$C_A = \frac{\pi 1^2 N_A}{4 n_a B^2}$	$4,5.10^{-5}$	$3,1.10^{-5}$	$1,5.10^{-5}$
Vides Sphériques	$C_A \approx \frac{\pi}{6} 1^3 N_A$	3.10^{-4}	2.10^{-4}	1.10^{-4}

TABLEAU V - 3 : EVALUATION DES DIFFERENTES CONCENTRATIONS LACUNAIRES CORRESPONDANT AUX DIFFERENTS Puits CONSIDERES

□ *Remarque* : Les valeurs de C_A figurant ci-dessus représentent la borne supérieure des valeurs cherchées. En effet $l = 20 \text{ Å}$ correspond à la taille des amas les plus importants, (l représente ici le diamètre d'une boucle ou d'un vide sphérique) ▯

L'étude de ce tableau nous indique :

$$C_{\text{tétraèdres}} < C_{\text{boucles}} \ll C_{\text{vides}}$$

La géométrie des vides est impossible à définir, il faut cependant noter qu'un vide sphérique donne des concentrations très voisines de celles d'un vide octaédrique, alors que les concentrations correspondant à un vide tétraédrique sont bien plus faibles. Ainsi, pour $N_A = 25.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ on a : $C_{\text{v.sph.}} = 10^{-4}$ - $C_{\text{v.oct.}} = 0,9.10^{-4}$ et $C_{\text{v.tetr.}} = 2,3.10^{-5}$.

■ *Evaluation de la concentration en lacunes ayant participé au revenu :*

Nous avons vu au CHAPITRE III que, pour les échantillons 4Nv, nous pouvons avoir durant la trempe, à la fois un phénomène d'agglomération et un phénomène de perte définitive sur les puits fixes. Dans ces conditions, si on peut évaluer la concentration initiale en lacunes après trempe (c'est à dire la concentration correspondant aux lacunes ayant effectivement participé au revenu) on pourra déduire :

$$C_{\text{amas}} \geq C_0$$

Pour évaluer C_0 , on peut comparer l'énergie restituée (1,7 cal/at.g) durant le revenu de ces échantillons 4Nv à celle restituée pour des conditions expérimentales analogues par des échantillons 5NV (2,5 cal/at.g). Si on note C_0^* , la concentration en lacunes correspondant aux échantillons 5NV, on pourra écrire :

$$C_0^* > C_{\text{amas}} \geq C_0$$

NB : En première approximation on peut ne pas tenir compte de la contribution du terme $E_{amas}(L)$ dans le calcul de C_o . Dans ce cas, $C_{amas} > 0,76.10^{-4}$ ce qui élimine déjà tous les puits considérés exceptés les vides.

→ Calcul de C_o^* : Ce calcul a été effectué § III-2.1 du CHAPITRE IV.

$$C_o^* = 1,45.10^{-4}$$

→ Calcul de C_o : Dans ce type d'amas particulier, la difficulté vient de la détermination de $E_{amas}(L)$. On peut cependant remarquer que les énergies des différents agrégats envisagés (vide sphérique, boucle de dislocation [97]) sont plus élevées que les énergies des tétraèdres de même taille $E_T(L)$. Dans ces conditions, pour un amas quelconque contenant N lacunes, la contribution moyenne pour une lacune à l'énergie de l'amas sera :

$$E_{amas}(L) > \frac{E_T(L)}{N}$$

Ainsi la concentration cherchée C_o sera bornée inférieurement par la concentration calculée à partir de la relation (IV-38) avec $\Delta E_T = 1,7$ cal/at.g et $E(L) = E_T(L)/N$. On obtient :

$$C_o > 0,986.10^{-4}$$

La concentration en lacunes engagées dans ces amas sera donc :

$$0,986.10^{-4} < C_{amas} < 1,45.10^{-4}$$

□ *Remarque* : En toute rigueur il faudrait tenir compte de la concentration en lacunes engagées dans les 2% de tétraèdres apparaissant après le revenu. Ces tétraèdres ont une arête de 75 Å et ont une densité $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Ils correspondent à une concentration en lacunes de $0,056.10^{-4}$. La borne inférieure pour C_{amas} sera donc ramenée à $0,93.10^{-4}$ ✓

L'examen du TABLEAU V-3 indique que seuls les vides correspondent à une telle concentration à condition que la densité en amas soit comprise entre 25.10^{15} et 50.10^{15} ce qui est compatible avec la précision avec laquelle s'effectuent les mesures de densités.

□ *Remarque* : A la condition $1,45.10^{-4} > C_{amas} > 0,93.10^{-4}$ correspond pour le nombre N de lacunes engagées dans l'amas la condition : $N \simeq 100$. Pour de tels

agrégats, les calculs de $\bar{m}$ à partir de la théorie des déplacements au hasard [91] donnent $\bar{m} = 2.10^5$, valeur que l'on peut rapprocher des valeurs de $\bar{m}$ déduites précédemment de la théorie de la diffusion ∇

III - 2.3 Conclusion

Il semble bien, d'après l'analyse précédente, que les "black dots" doivent être considérés comme des vides. On peut cependant se demander comment il se fait qu'il existe des vides dans un domaine où la présence des tétraèdres est prévisible du point de vue énergétique. En effet, dans l'or, les vides sont les amas les plus stables [97] à condition que le nombre de lacunes engagées soit inférieur à 10. Or nous avons vu que, dans ce cas $N > 100$. Il est certain que la présence d'impuretés "actives", conduisant à un phénomène d'agglomération pendant ou aussitôt après la trempe, stabilise ce type de défaut et prévient tout mécanisme qui tendrait à faire évoluer ces amas vers une forme énergétique plus favorable.

III - ELIMINATION SUR LES TETRAEDRES

III - 1 ETUDE EXPERIMENTALE

III - 1.1 Analyse et Exploitation des courbes expérimentales

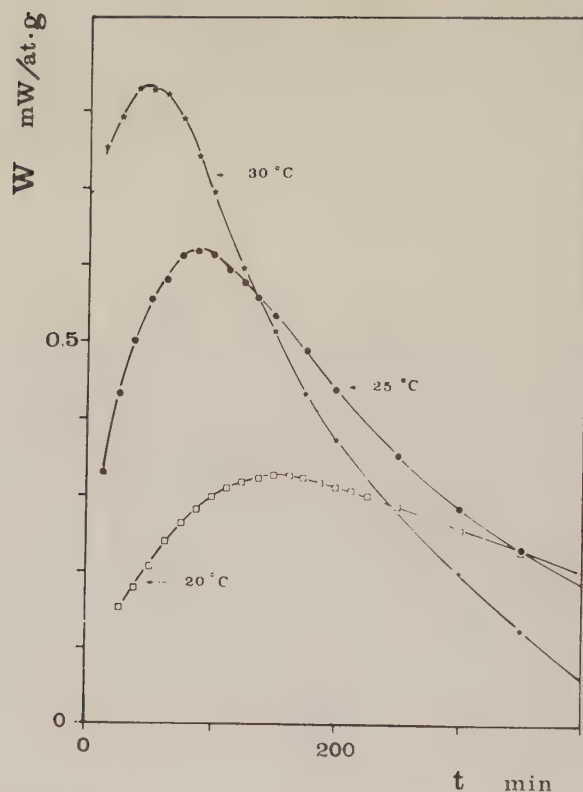
Nous traiterons dans ce paragraphe le cas des échantillons Johnson-Matthey trempés avec une vitesse $V \geq 60000$ °C/sec (5NV). Les revenus relatifs aux échantillons 4NV et 5NV, aboutissant également à la formation de tétraèdres, sont examinés au § III-1.3 .

● COURBES EXPERIMENTALES OBTENUES

■ *Courbes de thermogénèse* : Les courbes de puissance $W(t)$ de la FIGURE 52 correspondent au régime quasi-stationnaire : elles ont été obtenues à partir des courbes enregistrées $\delta(t)$ à l'aide de l'équation de Tian (II - 4).

Le début des courbes, obtenu à l'aide de l'équation de Tian généralisée (cf. FIGURE 46 a), fera l'objet d'un paragraphe particulier.

FIGURE 52 : COURBES DE THERMOGENESE
CORRESPONDANT A UN MEME LOT D'ECHANTILLONS
(5NV - $T_q = 870^\circ\text{C}$) POUR DIFFERENTES TEMPERATURES
DE REVENU -



■ *Isothermes de revenu* : Les courbes $F(t)$ données en exemple FIGURE 53 correspondent aux courbes $W(t)$ de la FIGURE 52 . Ces échantillons ont été préparés à partir d'un même lot et ont subi rigoureusement les mêmes traitements thermiques. Les quantités de chaleur obtenues ne diffèrent pas de plus de 5 % : on peut donc considérer que les concentrations lacunaires initiales sont identiques.

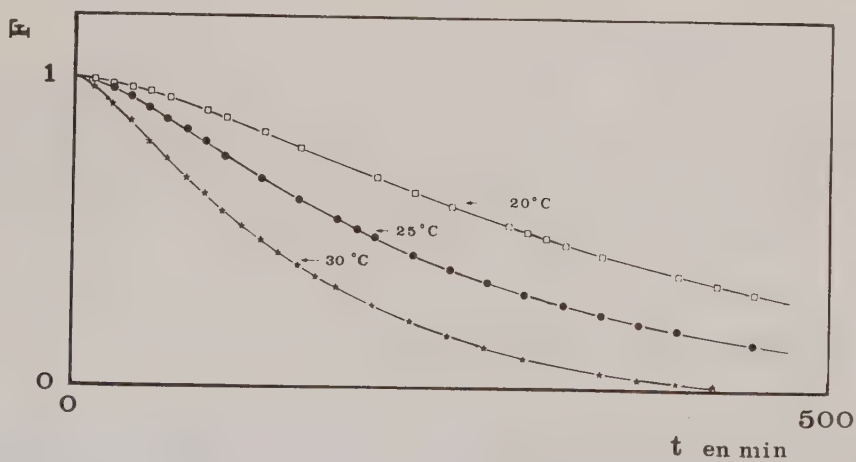


FIGURE 53
ISOTHERMES CORRESPONDANT AUX DIFFERENTES COURBES $W(t)$ DE
LA FIGURE 52 : Echantillons 5NV - $T_q = 870^\circ\text{C}$ -

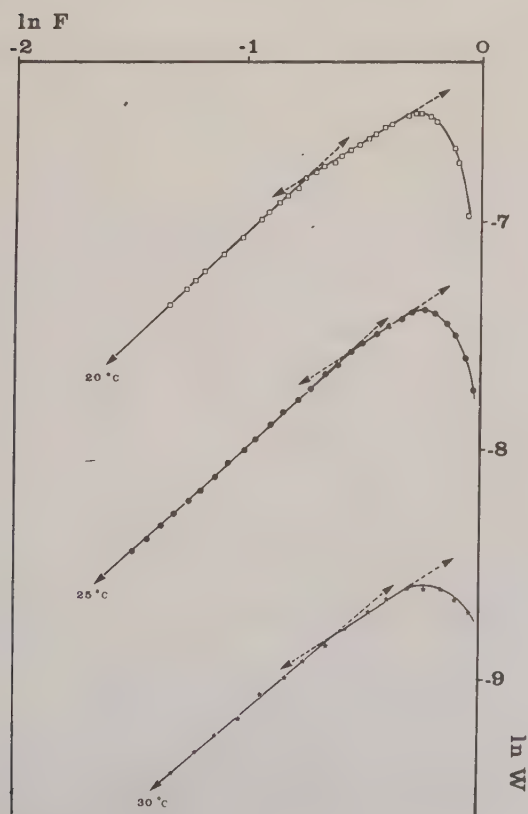
■ *Conclusion* : - L'examen des courbes $W(t)$ laisse apparaître pour celles ci une allure nettement différente de celle obtenue lors de l'élimination des lacunes de trempe sur les "black dots". Ici les courbes $W(t)$ représentent vraisemblablement les deux phénomènes : nucléation et croissance. Le maximum des thermogrammes correspond à une augmentation du débit thermique donc de la vitesse de précipitation des lacunes.

- Les courbes $F(t)$ sont très peu accentuées en leur début, notamment pour les basses températures de revenu, ce qui correspond à un temps de latence de la réaction de l'ordre de 20 minutes à 20 °C. Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous étudierons plus en détail cette période en particulier à l'aide des courbes $W(t)$ obtenues après des corrections analogues à celles de la FIGURE 46 a .

● DETERMINATION DES PARAMETRES DE LA REACTION

Si comme nous le pensons, l'élimination des lacunes traduit à la fois la nucléation et la croissance des amas formés, on doit donc s'attendre à une réaction complexe.

■ *Ordre de la réaction* : Les courbes $\ln W = f(\ln F)$ de la FIGURE 54 traduisent bien une évolution de la réaction en fonction du déroulement du revenu.



Le crochet figurant au début de ces courbes peut être attribué à une partie du revenu où le phénomène de nucléation est toujours présent, la partie succédant au maximum devant traduire plus particulièrement la phase de croissance.

Si l'on excepte la première partie qui correspond à 20 % environ de la chaleur dégagée, on peut définir un ordre $\gamma \approx 2/3$ valable jusqu'à environ 50 %, la fin du revenu correspondant à $\gamma \approx 1$.

FIGURE 54 : DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION POUR LES DIFFERENTS REVENUS DE LA FIGURE 52

W est exprimé en mW /at.g

□ *Remarque* : Les courbes $\ln(dF/dt) = f(\ln F)$ donneraient les mêmes résultats que les courbes étudiées précédemment (FIGURE 55) car $dF(t)/dt$ et $W(t)$ sont deux variables proportionnelles à la vitesse v de la réaction .

En effet, nous avons vu § 1-3.2 que :

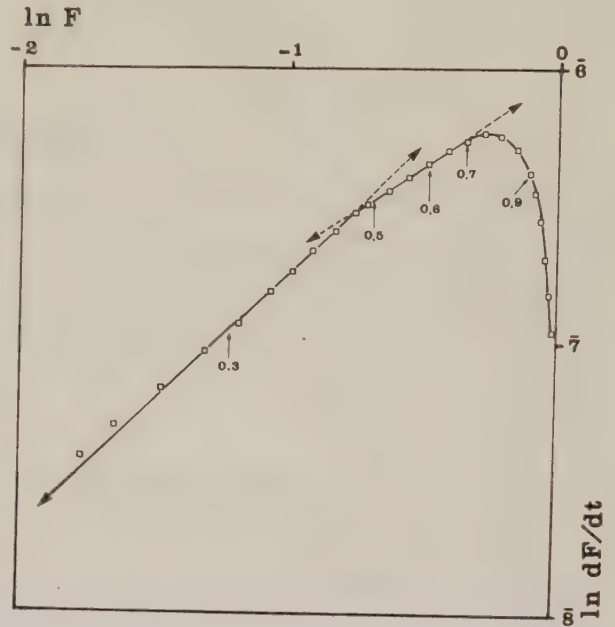
$$\frac{dF}{dt} \propto \frac{dc}{dt}$$

et en première approximation :

$$v = \frac{dc}{dt} \propto \frac{dQ}{dt} = W(t) \quad \square$$

FIGURE 55 : COURBES $\ln dF/dt = f(\ln F)$ POUR UN ECHANTILLON 5NV - $T_q = 870^\circ\text{C}$ - $T_a = 20^\circ\text{C}$

Nous avons noté sur cette figure les différents stades de la réaction pour lesquels nous avons calculé E_a .



■ *Energie d'activation* : Nous avons déterminé, à partir des isothermes de la FIGURE 53 , en utilisant la méthode du "cross cut", les énergies d'activation correspondant aux divers stades de l'évolution du revenu figurant dans la FIGURE 55 ($F = 0,3 - 0,5 - 0,6 - 0,7$ et $0,9$).

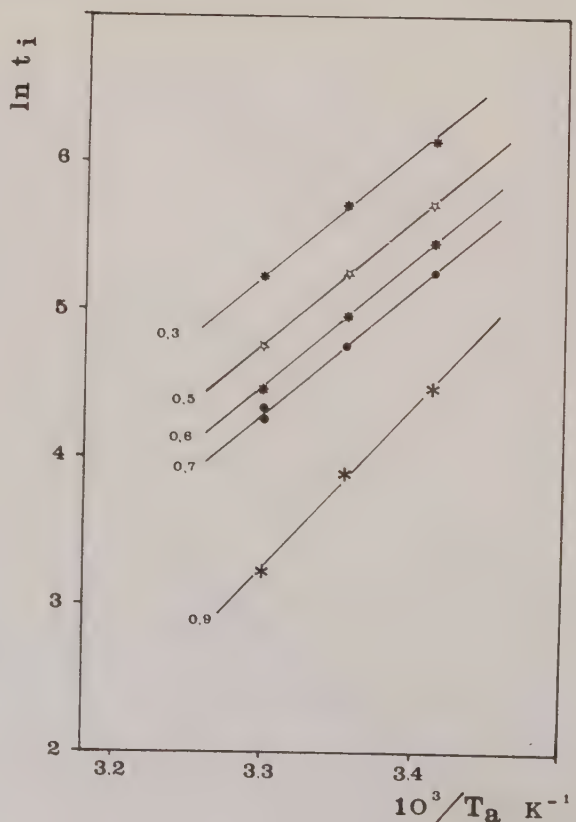
Comme on pouvait s'y attendre, l'énergie d'activation n'est pas constante tout au long du revenu (FIGURE 56).

Ainsi on obtient :

- pour $F = 0,9$ $E_a = 0,94 \pm 0,05$ eV
- pour $F = 0,7$
- $F = 0,6$ $\left\{ E_a = 0,74 \pm 0,04$ eV
- $F = 0,5$
- pour $F = 0,3$ $E_a = 0,74 \pm 0,04$ eV

FIGURE 56 : DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION DES ISOTHERMES CORRESPONDANT A LA FIGURE 53 GRACE A LA METHODE DU "CROSS CUT"

t_i est exprimé en min.



On a donc deux énergies d'activation distinctes selon que l'on se trouve à droite ou à gauche du maximum des courbes $\ln v = f(\ln F)$. Par contre le fait que γ passe de $2/3$ à 1 n'entraîne pas de variation pour les E_a .

Nous avons vérifié ces divers résultats en effectuant une série de trempe sur un second lot d'échantillons et en opérant des revenus à 20 et à 30 °C. Nous avons retrouvé deux énergies d'activation : la première correspondant au début de l'élimination ($E_a = 0,95$ eV) et la seconde recouvrant les trois quarts de la réaction ($E_a = 0,74$ eV).

● *ETUDE PARTICULIERE DU DEBUT DES REVENUS* : Nous avons étudié les débuts de courbes afin d'observer le tout premier stade de l'élimination des lacunes de trempe.

Les courbes obtenues après correction, représentent à une constante près (cf. ANNEXE 2) la puissance dégagée, donc la vitesse de la réaction.

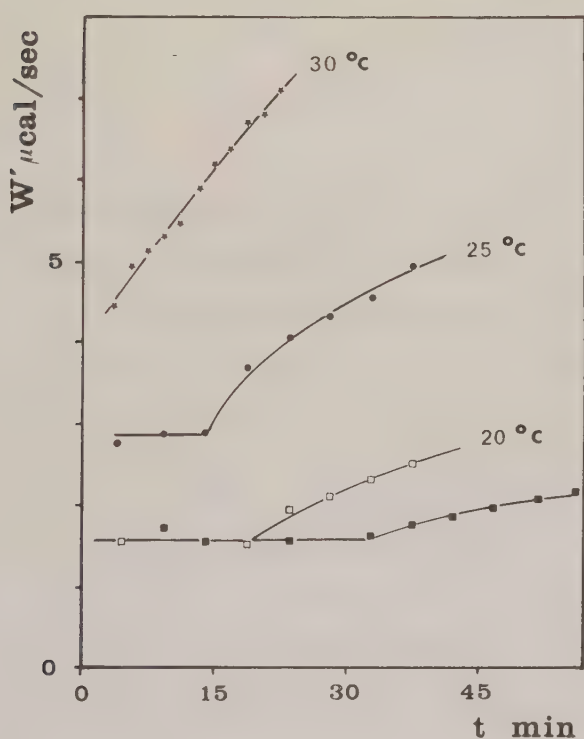


FIGURE 57 : ETUDE DES DEBUTS DE COURBES $W'(T)$

Echantillons 5NV - $T_q = 870$ °C

- premier lot
- deuxième lot

Les thermogrammes laissent apparaître un débit thermique constant pour les temps courts (cf. FIGURE 57). La durée de ce palier thermique est d'autant plus grande que la température de revenu est plus basse ; à 30 °C ce palier disparaît.

Il est intéressant de noter que, pour un échantillon du deuxième lot revenu à 20 °C, on constate la même ordonnée à l'origine que pour l'échantillon du premier lot étudié, seule la durée du palier a été modifiée.

□ *Remarque* : On accroît la précision de la correction effectuée sur les débuts de courbes en augmentant la densité des points digitalisés. Cette condition est obtenue en opérant l'enregistrement du début des courbes avec une vitesse dix fois supérieure à celle couramment utilisée ▯

III - 1.2 Détermination d'une loi expérimentale

● CHOIX D'UNE LOI EXPERIMENTALE :

Nous n'insisterons pas sur les différents problèmes que pose l'établissement des lois cinétiques [98] , nous rappellerons uniquement que l'expression la plus générale permettant de décrire de façon correcte les cinétiques isothermes d'un très grand nombre de transformations est la relation de Johnson Mehl Avrami :

$$(v-37) \quad F = \exp(- kt^n)$$

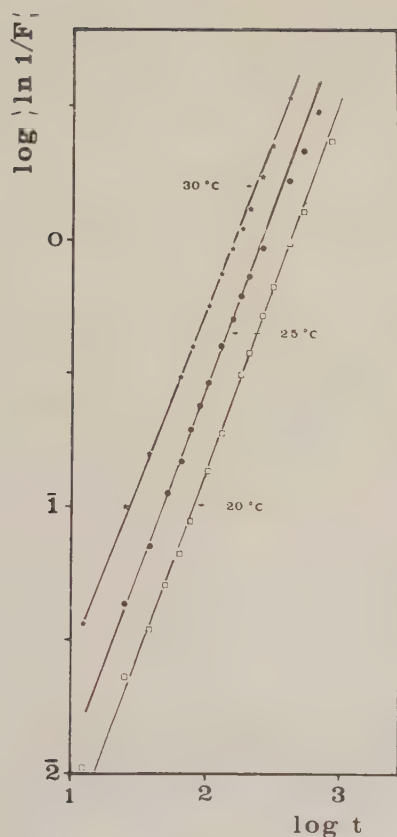
dans laquelle F est la fraction non précipitée des particules introduites dans la matrice.

En effet, la plupart des équations cinétiques, établies théoriquement à partir de mécanismes simples, peuvent se mettre soit rigoureusement soit approximativement sous la forme (v-37) avec des valeurs particulières pour k et n. Ainsi, dans le cas de transformations contrôlées par la réaction à l'interface (telles que les réactions eutectoïdes ou les réactions donnant lieu à une précipitation discontinue) les valeurs de n sont des valeurs entières généralement supérieures à 3 pour les phénomènes de nucléation au hasard. Par contre, pour les transformations contrôlées par la diffusion (telles que les réactions donnant lieu à une précipitation continue), n est fractionnaire et varie de 5/2 à 3/2, suivant que la vitesse de nucléation est constante, décroissante ou nulle [99].

Il est évident que la détermination de n pourra permettre une première approche dans l'analyse du phénomène étudié.

Pour tester cette loi expérimentale et déterminer la valeur de n on trace le diagramme $\log \{ \ln (1/F) \} = f(\log t)$. Pour les trois échantillons analysés précédemment la FIGURE 58 présente les courbes ainsi établies.

L'analyse des droites obtenues confirme la validité de la relation (v-37). Un grand nombre d'analyses similaires ont conduit à une valeur de n fractionnaire et supérieure à 1 ($1,2 \leq n \leq 1,4$) ce qui semble indiquer que l'élimination des lacunes peut être traitée comme une réaction contrôlée par la diffusion.



Par ailleurs, la vitesse de réaction déduite de (v-37) s'écrit :

$$(v-38) \quad v = \frac{dF}{dt} = k.t^{n-1} \cdot \exp(-kt^n)$$

Une telle fonction doit posséder un maximum pour $n > 1$ ce qui a bien été vérifié expérimentalement (cf. FIGURE 52).

La valeur de n est très souvent voisine de $3/2$, ce qui traduit dans la relation (v-37) une précipitation aboutissant à des amas de forme quelconque, à condition que tous les germes soient présents à $t=0$ et qu'ils soient à l'origine de taille négligeable [99].

FIGURE 58 : DETERMINATION DU PARAMETRE n

Echantillons 5NV - $T_q = 870^\circ\text{C}$

t est exprimé en min

● DISCUSSION DE CETTE FORMULE EXPERIMENTALE :

Il est remarquable que, pour les températures de revenu les plus basses, les premiers points des courbes $\log \{ \ln (1/F) \} = f(\log t)$ ne figurent pas sur les droites de pente n .

L'hypothèse : "tous les germes existent à l'instant initial", qui conduit à la valeur $3/2$ pour le coefficient n dans la loi de Johnson Mehl Avrami, ne semble donc pas vérifiée.

Nous sommes donc amenés à envisager un modèle plus général où la nucléation et la croissance se produiraient simultanément. Deux problèmes vont alors se poser :

→ le choix d'une fonction décrivant la variation de la vitesse de nucléation v_N avec le temps

→ l'intégration de l'équation différentielle donnant $v = \frac{dF}{dt}$ en fonction du temps ;

la vitesse v de la réaction dépendant à la fois de la vitesse de nucléation v_N et de la vitesse de croissance v_c des amas en formation.

On peut prévoir que l'effet, sur les lois cinétiques, de la présence d'une nucléation pendant la croissance, sera d'accroître n : on devrait donc trouver $n > 3/2$, ce qui est en contradiction avec nos valeurs expérimentales ($n < 3/2$).

● *CONCLUSION* : Les valeurs expérimentales obtenues pour n nous apportent un certain nombre d'indications :

- La précipitation fait certainement appel à un mécanisme de diffusion.
- Si l'élimination des lacunes sur les tétraèdres est un phénomène nucléation-croissance, on peut penser que la phase nucléation est très courte.

III - 1.3 Analyse comparative des résultats obtenus dans différentes conditions expérimentales conduisant à la formation de tétraèdres -

Nous comparerons rapidement les cinétiques obtenues précédemment et celles mettant en jeu le même type de puits mais réalisées à partir de conditions expérimentales différentes (pureté, traitement thermique ...).

● *CAS DES ECHANTILLONS 4NV* :

L'étude effectuée au *CHAPITRE III* nous a montré que l'on pouvait obtenir, dans certaines conditions expérimentales, des tétraèdres dans le cas d'échantillons d'une pureté commerciale.

Du point de vue cinétique, exception faite de la nucléation (qui doit être plus rapide dans le cas des 4NV), on peut prévoir le même type de courbes de revenu que pour les échantillons 5NV.

■ En particulier, les courbes de thermogénèse $W(t)$ ont une allure analogue et présentent aussi un maximum (cf. *FIGURE 43*).

■ Pour les échantillons 4NV étudiés, la détermination d'une énergie d'activation est rendue délicate par la teneur variable en impuretés responsable de la variation du nombre d'amas, donc du nombre de puits actifs.

■ On peut par contre déterminer pour chaque échantillon, à partir des courbes $\ln v = f(\ln F)$ l'ordre de ces réactions. Ces courbes indiquent, comme pour les échantillons 5NV, une cinétique complexe (*FIGURE 59*) : on observe généralement, après le crochet du début des courbes, une partie linéaire correspondant à un ordre $\gamma \neq 0,6$ puis la réaction se ralentit et γ tend vers la valeur 1 en fin de courbe.

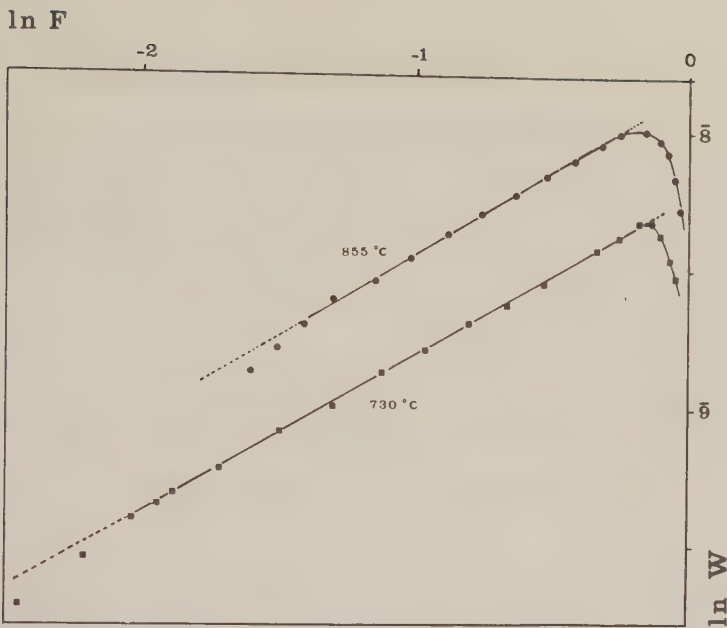


FIGURE 59 : DETERMINATION DE L'ORDRE
DU REVENU POUR UN ECHANTILLON 4NV

- $T_a = 25^\circ\text{C}$

Il faut cependant noter que le domaine correspondant à $\gamma = 0,6$ est très étendu, si l'on excepte le crochet représentant quant à lui environ 20% de la réaction.

□ *Remarque* : L'examen de la FIGURE 59 montre que l'on retrouve le même type de courbe quelle que soit la température de trempe □

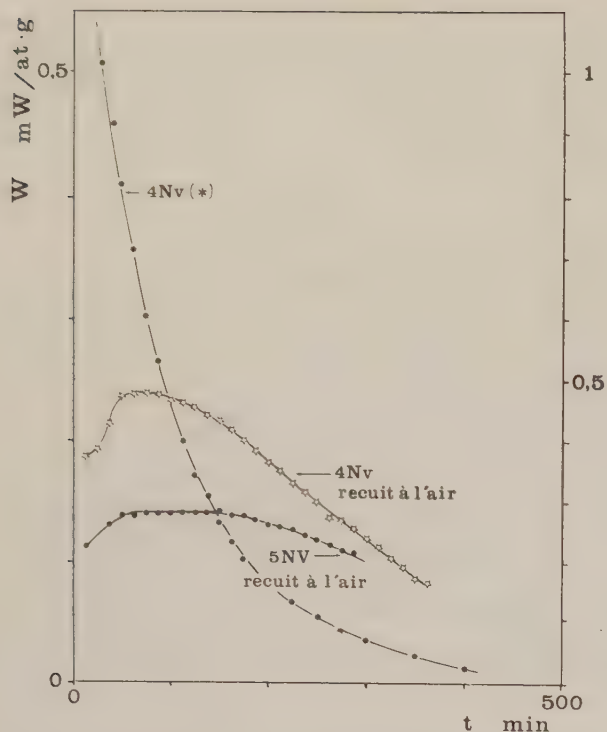
Les tests $\log \{ \ln (1/F) \} \approx f(\log t)$, effectués sur divers échantillons, correspondent à une loi expérimentale de type (v-33) avec $1,1 < n < 1,4$.

● CAS DES ECHANTILLONS RECUITS DANS L'ATMOSPHERE

Nous avons vu au CHAPITRE III que les recuits à l'air avaient pour conséquence une "purification" du métal. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que les cinétiques obtenues aient une allure comparable à celle obtenues pour les échantillons 5NV.

Ainsi, dans la FIGURE 60, nous avons regroupé les résultats relatifs à un échantillon 4Nv (où les amas sont des black dots) et ceux relatifs au même échantillon mais recuit 12 heures dans l'atmosphère. On voit apparaître, pour ce dernier l'allure caractéristique des courbes $W(t)$ correspondant à la formation des tétraèdres, avec un maximum légèrement aplati.

Si nous considérons la courbe obtenue pour un échantillon 5NV ayant subi le même traitement dans l'atmosphère, nous pouvons constater que le maximum est alors très aplati, ce qui correspond à une vitesse de réaction pratiquement constante.



L'ordre des réactions, pour des échantillons traités dans l'atmosphère est complexe : il passe de $\nu \simeq 0,7$ à $\nu = 1$, si l'on excepte bien sûr les débuts de courbes qui représentent environ de 20 à 30 % du revenu.

Les tests relatifs à la loi (v-37) conduisent quant à eux à une valeur de n comprise entre 1,15 et 1,3.

FIGURE 60 : COMPARAISON DES COURBES DE THERMOGENESE OBTENUES POUR DES CONDITIONS EXPERIMENTALES DIFFERENTES -

● **CONCLUSION** : La cinétique de formation des tétraèdres dans les échantillons 4NV et dans les échantillons 4NV recuit à l'air n'est pas très différente de celle qui correspond aux échantillons 5NV.

Cependant, l'étude particulière de ces revenus nous a montré que pour les échantillons 4NV le stade correspondant à $\nu \neq 0,6$ était nettement plus important que pour les échantillons 5NV, et ce, dans une gamme étendue de températures de trempe.

Nous verrons par la suite que la notion d'efficacité des tétraèdres peut rendre compte de ce phénomène.

III - 2 ETUDE THEORIQUE

III - 2 . 1 Analyse générale du revenu

Nous avons établi, dans le paragraphe 1-2.2 au début de ce chapitre que l'expression la plus générale décrivant le revenu pouvait s'écrire :

$$(v-39) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - f_s(t, T_a) \cdot D_{eff} \cdot N_s(t, T_a) \cdot \bar{c}$$

où N_s représente la densité des puits intervenant lors de l'élimination.

□ *Remarque* : Pour préciser cette densité de puits, nous tenterons de l'évaluer successivement dans les deux étapes pouvant intervenir lors d'un revenu :

→ phase de nucléation : Pour $t = 0$, la densité des puits est alors la densité des sites servant à la nucléation. En supposant qu'aucune nucléation ne s'est produite pendant la trempe :

$$N_s(0) = N_A(\infty)$$

où $N_A(\infty)$ est la densité des tétraèdres observés après revenu.

Pour un temps t de la nucléation :

$$N_s(t) = N_A(\infty) - N_A(t)$$

où $N_A(t)$ est la densité de tétraèdres formés au temps t .

→ phase de croissance pure : tous les tétraèdres ont été formés et leur densité est telle que :

$$N_A(t) = N_A(\infty) = \text{cste} \quad \square$$

● DISCUSSION DES HYPOTHESES RELATIVES AU TEMPS :

Nous avons signalé au § II-2.3 du CHAPITRE I l'existence de deux analyses contradictoires, [21], [22] s'opposant sur la variation éventuelle des termes f_s et N_A avec le temps.

→ Pour KIMURA et Al., les germes stables, à partir desquels se développe la croissance, sont tous présents au début du revenu. Celui-ci se réduit donc à un unique stade de croissance. Aussi, quel que soit t , $N_A(t)$ est constant et égal à $N_A(\infty)$.

Par contre, le concept de puits variable entraîne que le nombre de sites intervenant dans la croissance des tétraèdres varie au cours du temps (ce qui impose que f_s soit fonction du temps).

→ Pour DE JONG et KOEHLER, la formation des noyaux occupe une partie importante du revenu, cette phase ne s'achevant que pour $F = 0,5$, valeur pour laquelle commence la phase de croissance pure. Dans ces conditions, N_A variera au cours du revenu de $N_A = 0$ pour $t = 0$ à $N_A = N_A(\infty)$ pour $t = t_{\frac{1}{2}}$. D'autre part, pour

ces auteurs, le nombre de sites par tétraèdres est constant tout au long du revenu et est égal à 4, (croissance par les coins), ce qui entraîne $f_s = \text{cste}$.

→ Afin de choisir entre ces deux analyses, nous avons reporté nos points expérimentaux sur la courbe $F = f(t/t_{1/2})$ tracé à partir du modèle de DEJONG et KOEHLER. On peut constater FIGURE 61 que, pour $F > 0,5$, donc dans une région où il est légitime de penser que seule la croissance est à envisager, notre courbe expérimentale décroît plus rapidement que la courbe théorique décrivant le modèle de DEJONG et KOEHLER. Les courbes $F = f(t/t_{1/2})$ étant très sensibles aux variations du nombre de sites d'absorption sur les tétraèdres, on peut interpréter cette différence à l'aide de la théorie de KIMURA qui prévoit dans ce domaine des courbes f plus rapides que celles du modèle de DE JONG et KOEHLER.

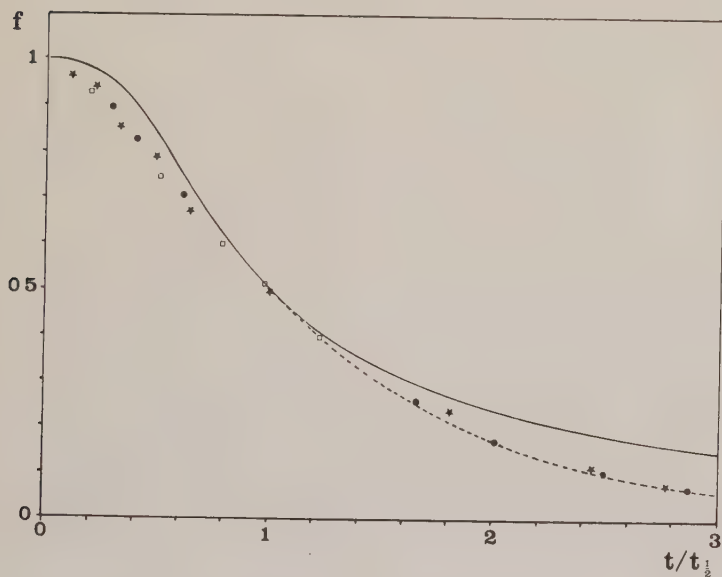


FIGURE 61 : COMPARAISON DE NOS RESULTATS AVEC LE MODELE DE DE JONG ET KOEHLER

- $T_a = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_a = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ★ $T_a = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

Par ailleurs, l'allure des courbes $W(t)$ nous amène à considérer la variation probable de N_A avec le temps en contradiction cette fois avec la théorie de KIMURA.

■ En conclusion, nous considérerons qu'à la fois f_s et N_A sont fonction du temps. Cette hypothèse est donc en accord qualitatif avec celle de DE JONG et KOEHLER pour le début et avec celle de KIMURA pour la fin des cinétiques de revenu.

● DISCUSSION DES HYPOTHESES RELATIVES A LA TEMPERATURE DE REVENU :

Nous supposerons que, pour un intervalle $[20 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}]$, $N_A(\infty)$ est indépendant de la température de revenu T_a , en nous appuyant sur un certain nombre de travaux de microscopie électronique [27], [100].

Cependant, dans la limite où l'énergie d'activation mesurée E_a ne peut être identifiée avec une énergie de migration, on doit envisager la présence d'un autre terme activé en plus du coefficient de diffusion dans l'équation (v-39).

C'est pourquoi nous avons considéré que f_s pouvait être fonction de T_a .

● *MODELE PROPOSE A PARTIR DES HYPOTHESES RETENUES :*

Comme nous venons de le constater dans la discussion précédente, nos résultats expérimentaux ne nous ont pas permis d'adopter les hypothèses simplificatrices de certains auteurs.

Cependant, à l'aide de ces résultats expérimentaux et de certains travaux de la littérature, nous avons tenté de simplifier l'étude des revenus en distinguant plusieurs étapes dans l'élimination des lacunes.

■ *Première étape : Phénomène de nucléation pure (phase très courte)*

Ce phénomène doit correspondre à la formation de la majorité des tétraèdres élémentaires : il correspond à la partie linéaire du début des courbes $W(t)$ lorsque la température de revenu est assez basse.

En microscopie électronique, cette étape correspond à un accroissement très rapide de la densité des tétraèdres N_A qui passe de zéro à $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Le temps nécessaire à la formation de ces tétraèdres est fonction des conditions expérimentales (température de revenu, pureté des échantillons). Il est de l'ordre de quelques dizaines de minutes entre 0 et 20 °C pour des températures de trempe voisines de 900 °C et une pureté d'environ 5N [29], [30], [101].

En résistivité comme en calorimétrie, cette étape se traduit par un temps de latence pour les courbes $F(t)$ (courbes en "S") : la fraction du revenu correspondante est de l'ordre de 2 %.

■ *Seconde étape : Cette étape fait suite au phénomène de nucléation pure et précède le stade de croissance proprement dit. Dans cette étape, les deux phénomènes sont présents :*

→ la nucléation se poursuit et la densité de tétraèdres tend à atteindre la valeur finale que l'on mesure après revenu,

→ la croissance débute et l'élimination des lacunes se produit sur les tétraèdres formés durant la première étape.

En calorimétrie, cette étape correspond à la zone du revenu où l'énergie d'activation est de 0,94 eV environ : c'est à dire la zone s'étendant jusqu'au

maximum des courbes $W(t)$.

□ *Remarque* : Pour $T_a = 30^\circ\text{C}$, cette étape est la première étape effectivement observée sur les courbes $W(t)$ ✓

En microscopie électronique, cette étape correspond à un accroissement quasi exponentiel de la densité des tétraèdres qui passe de $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ à sa valeur finale. Le temps nécessaire à cette saturation est très variable en fonction de T_a . D'après l'étude déjà citée de KIRITANI et Al. [101] ce temps serait de l'ordre de 200 minutes à 20°C alors que, pour une température de 50°C , certains auteurs [102] trouvent 30 minutes environ.

□ *Remarque* : Ces valeurs sont en bon accord avec nos résultats calorimétriques (cf. FIGURE 52). En effet, si l'on assimile en première approximation le temps nécessaire à cette saturation au temps correspondant au maximum des courbes $W(t)$, on aura : pour $T_a = 20^\circ\text{C}$ - $t \approx 150 \text{ min}$, pour $T_a = 25^\circ\text{C}$ - $t \approx 87 \text{ min}$, pour $T_a = 30^\circ\text{C}$ $t \approx 50 \text{ min}$ ✓

En résistivité, comme en calorimétrie, cette étape doit se dérouler jusqu'au point d'inflexion observé sur les courbes $F(t)$: la fraction de revenu correspondante est d'environ 20 %.

■ *Troisième étape* : Elle correspond au phénomène de croissance pur.

En calorimétrie, cette étape correspond à la zone du revenu où l'énergie d'activation est d'environ 0,74 eV : c'est à dire la zone s'étendant au delà du maximum des courbes $W(t)$.

En résistivité, cette étape correspond à la zone où sont effectuées les déterminations des énergies d'activation déjà citées (cf. § 11.2 du CHAPITRE I).

III - 2.2 Etude de la nucléation

● RAPPELS DES RESULTATS OBTENUS DANS LA LITTERATURE :

■ *Généralités* : La cinétique relative à la création des tétraèdres est mal connue. Suivant les auteurs, qui tous l'abordent par microscopie électronique, l'énergie d'activation correspondant à ce phénomène varierait de 0,28 eV [29] à environ 1 eV [28] en passant par 0,70 eV [27]. Il est cependant admis par tous que la nucléation est une réaction d'ordre 1, c'est à dire que :

$$(v-40) \quad \ln \left(1 - \frac{N_t}{N_\infty} \right) = -K \cdot t$$

où N_t est la concentration des tétraèdres à l'instant t

et N_{∞} la concentration des tétraèdres à la saturation.

Soit :

$$(v-41) \quad N_T = N_{\infty} \left[1 - \exp(-K t) \right]$$

et la vitesse de nucléation :

$$(v-42) \quad v_N = \frac{dN_T}{dt} = N_{\infty} \cdot K \cdot \exp(-K t) = K (N_{\infty} - N_T)$$

K étant la constante de la réaction $K = A \exp(-E_a/kT_a)$.

Les diagrammes $\ln(dN_T/dt) = f(1/T_a)$ donnent l'énergie d'activation.

□ *Remarque* : Dans la relation (v-42), on voit que pour $t=0$ et $t \neq 0$, la vitesse de nucléation est constante, ce qui se traduit sur les courbes $N_T = f(t)$ par une partie linéaire en début de réaction.

■ *Essais d'interprétation :*

→ WESTDORP et MADDIN [28] ne justifient pas leurs valeurs de E_a ($1,05 \pm 0,3$ eV et $1,22 \pm 0,3$ eV pour $T_q = 980^\circ$ et 900° C). Ils calculent ces énergies à partir des probabilités p de former un noyau :

$$p = 1 - \frac{N_T}{N_{\infty}}$$

et obtiennent une expression analogue à (v-41).

→ MESHII [27] suppose que le mouvement des bilacunes est responsable de la nucléation. Il écrit la relation (v-42) sous la forme :

$$(v-43) \quad \frac{dN_T}{dt} = k(C_s^0 - N_T) \cdot C_{2v}^m$$

où m est le nombre de lacunes engagées dans un germe élémentaire

C_s^0 le nombre de sites présents à l'instant $t = 0$.

Notons que si l'on suppose que $C_s^0 = N_{\infty}$ (pas de nucléation pendant la trempe) comme C_{2v} reste pratiquement constante durant la nucléation, on retrouve bien la relation (v-42) qui conduit à un ordre 1.

La constante de la réaction k permet d'atteindre l'énergie d'activation qui est alors identifiée à E_{2v}^m .

→ DODD et Al. [29], [31] déterminent une énergie d'activation de $0,29 \pm 0,03$ eV qu'ils justifient en utilisant une théorie de la nucléation établie par CHIK [23]. Celui-ci suppose que les mono, les bi et les trilacunes participent à la formation des noyaux. Les hexalacunes, formées par des collisions entre ces défauts lacunaires, correspondent aux tétraèdres élémentaires. La vitesse de formation de ces noyaux pourrait être de la forme :

$$\frac{dN_T}{dt} = g_k \cdot D_{2v} \cdot C_{1v} \cdot C_{2v} \cdot C_{3v}$$

où g_k est un facteur géométrique.

En exprimant C_{2v} et C_{3v} par rapport à C_{1v} , on obtient :

$$\frac{dN_T}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_{2v}^m - E_{2v}^b - E_{3v}^b}{k T_a}\right) \cdot C_{1v}^6$$

Dans ces conditions, l'énergie d'activation déterminée représenterait : $(E_{2v}^m - E_{2v}^b - E_{3v}^b)$.

● RESULTATS OBTENUS PAR CALORIMETRIE :

L'étude du début des courbes $W(t)$ (FIGURE 57) nous a montré que la vitesse de réaction était constante pour les températures de revenu les plus basses. Nous avons alors pensé que cette vitesse pouvait être reliée à la vitesse de nucléation des tétraèdres élémentaires. En effet, les temps correspondant aux parties linéaires des courbes $W'(t)$ en calorimétrie et des courbes $N_T(t)$ en microscopie électronique étaient comparables. Notons qu'en toute rigueur, par calorimétrie ces temps sont connus par défaut : en effet la durée de ce stade est supérieure à la durée indiquée sur les courbes car ici l'origine est le zéro de la digitalisation (cf. § III-1 du CHAPITRE II). Dans le cas de la température de revenu la plus élevée, on peut penser, que la nucléation, étant plus rapide, s'est entièrement déroulée lors de la remise en équilibre de l'échantillon dans la cellule.

■ Equation des courbes $W'(t)$ obtenues lors de la phase nucléation

Si on considère l'expression générale décrivant le revenu, on a vu § III-2.1 que celle-ci pouvait s'écrire pendant la nucléation :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = -f_s \cdot D_{eff} \cdot N_s(t) \cdot \bar{c}(t)$$

où $N_s(t) = N_A(\infty) - N_A(t)$

D'après les différentes études de microscopie électronique, effectuées pendant la nucléation, nous pouvons déduire, en remarquant que, du point de vue notation $N_A(\infty) = N_\infty$ et $N_A(t) = N_T(t)$:

$$N_A(\infty) - N_A(t) = v_N(t)/K$$

avec $K = A \exp(-E_a/kT)$ où E_a est l'énergie d'activation relative au phénomène de nucléation. Ainsi donc durant la nucléation :

$$(v-44) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = v = -f_s \cdot D_{eff} \cdot \frac{v_N(t)}{K} \cdot \bar{c}(t)$$

Dans cette relation, on peut considérer que la concentration en lacunes libres est pratiquement constante au début du revenu, de la même façon, les manipulations de microscopie électronique ont montré que ce stade de la nucléation correspondait à une partie linéaire des courbes $N_T = f(t)$ donc que $v_N = \frac{dN_T}{dt} = \text{cte}$.

Dans ces conditions la relation (v-44) nous indique que la vitesse de la réaction doit être constante. Comme la courbe $W'(t)$ représente à une constante près cette vitesse v , il est donc normal de trouver pour cette courbe une partie linéaire dans la phase attribuée à la nucléation pure par notre modèle.

■ Application à la détermination de l'énergie d'activation mesurée en microcalorimétrie durant la phase nucléation : Interprétation

Quand $t \simeq 0$, $v_N \simeq K \cdot N_A(\infty)$, la relation (v-44) devient $v = -f_s \cdot D_{eff} \cdot N_A(\infty) \cdot \bar{c}$ si l'on admet que $N_A(\infty)$ est indépendante de T_a , on aura en effectuant les mesures pour deux températures de revenu T_{a_1} et T_{a_2} :

$$\ln \frac{W'_1(0)}{W'_2(0)} = \frac{E_{eff}^m}{k} \left(\frac{T_{a_1} - T_{a_2}}{T_{a_1} T_{a_2}} \right)$$

Cette relation, nous a donné pour $T_{a_1} = 25^\circ \text{C}$ et $T_{a_2} = 20^\circ \text{C}$, la valeur :

$$E_{eff}^m = (0,95 \pm 0,05) \text{ eV}$$

cette valeur est à rapprocher de certains résultats obtenus à partir de trempes effectuées à 700°C pour des températures de revenu de l'ordre de 100°C : par résistivité [16] $E^m = 0,94 \pm 0,05 \text{ eV}$ ($T_a = 140-150^\circ \text{C}$; Or 6N), par mesure de f . e.m. [103] $E^m = 0,93 \pm 0,03 \text{ eV}$ (T_a compris entre 75 et 93°C ; Or 99,995) et $E^m = 0,97 \pm 0,03 \text{ eV}$ (T_a compris entre 100 et 118°C ; Or 5N). On peut également y rattacher certaines manipulations d'irradiation qui donnent [18] $E^m = 0,85 \pm 0,02 \text{ eV}$. Ces diverses énergies sont généralement attribuées aux monolacunes, on peut donc supposer qu'aux erreurs d'expériences près $E_{eff}^m \neq E_{lv}^m$. [13] [65] [66].

Ainsi donc, la calorimétrie, contrairement à la microscopie électronique

ne nous permet pas de mesurer l'énergie d'activation du phénomène de nucléation proprement dit, elle ne nous a donc pas permis de confirmer ou d'infirmer les valeurs si disparates trouvées dans la littérature pour cette énergie.

Si le mécanisme de nucléation ne peut être étudié par notre méthode, celle-ci montre cependant que, parmi les différentes réactions envisageables, mettant en jeu les mono, les bi et les trilacunes (dont les collisions aboutissent à la formation probable des germes stables), la migration des monolacunes est la réaction la plus lente. En effet, en considérant ces diverses réactions comme des réactions chimiques, on peut dire, que durant la nucléation, c'est vraisemblablement la formation des bilacunes par collision entre monolacunes qui est la réaction la plus lente, puisque l'énergie mesurée correspond à E_{IV}^m .

III-2.3 Etude de la seconde phase

Dans l'équation générale :

$$\frac{d\bar{c}}{dt} = - f_s \cdot D_{eff} \cdot N_s(t) \cdot \bar{c}$$

la concentration en lacunes libres ne peut plus être considérée comme constante,

La réaction est complexe : le phénomène de nucléation n'est pas encore totalement terminé alors que le phénomène de croissance a déjà commencé. De ces deux réactions simultanées, la croissance est certainement le phénomène le plus rapide : en effet, il existe alors, à la fois, une forte concentration de puits, qui ne cesse d'augmenter et une concentration encore élevée en lacunes libres. Dans ces conditions on peut admettre que la réaction limitante sera encore la nucléation et l'énergie d'activation sera toujours celle des monolacunes (§ III-1.1).

Lorsque l'on s'approche de la fin de la nucléation, la croissance va s'imposer jusqu'à régir entièrement le processus d'élimination des lacunes, on pourra alors considérer que $N_s(t) = N_A(\infty) = \text{cste}$.

III-2.4 Etude de la croissance

● EQUATION DES COURBES $W(t)$ OBTENUES LORS DE LA PHASE CROISSANCE

Nous avons vu, que dans le cas de la croissance pure, l'équation générale à employer était :

$$(v-45) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - f_s(t, T_a) \cdot D_{eff} \cdot N_A(\infty) \cdot \bar{c}$$

où $N_A(\infty) = \text{cste}$ que l'on notera N_A .

Or au § 1-1.2, nous avons posé :

$$f_s = 4 \pi r_o$$

où r_o était le rayon de capture du puits supposé sphérique. Dans notre cas, on doit donc utiliser pour r_o le rayon r_T d'un puits sphérique équivalent à un tétraèdre. r_T est appelé "rayon effectif" du tétraèdre. Comme nous avons vu que f_s est une fonction de la température T_a et du temps, nous aurons $r_T(T_a, t)$.

FLYNN [96] a montré que le rayon effectif d'un puits était égal à la capacité électrostatique de ce puits : la capacité électrostatique d'un tétraèdre "conducteur" étant de $l(t)/2$ si l est l'arête du tétraèdre considéré.

Par ailleurs, SIEGEL, le premier, a introduit la notion d'efficacité relative du puits ϵ [104]. Le paramètre ϵ tient compte, non seulement de la capacité d'absorption des lacunes par le puits, mais encore de certains facteurs géométriques dépendant de la nature de ce puits.

Dans ces conditions, il semble légitime de considérer que ϵ varie avec la température de revenu. Le rayon effectif des tétraèdres pourra alors s'écrire :

$$r_T(t, T_a) = \frac{\epsilon \cdot l}{2}$$

$$\text{et} \quad f_s(t, T_a) = 2\pi\epsilon l$$

ce qui donne :

$$(v-46) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - 2\pi\epsilon \cdot l(t) \cdot N_A \cdot D_{eff} \cdot \bar{c}(t)$$

équation qui régit la phase croissance du revenu.

□ *Remarque* : L'équation (v-46) est bien en accord avec le concept de puits de taille variable [21]. En effet, dans cette théorie, on considère que le nombre de sites actifs est proportionnel au produit de la taille par la densité des puits [105] ce qui correspond ici au produit $l(t) \cdot N_A$. ▯

En supposant, en première approximation que ϵ et D_{eff} sont constants durant la croissance, nous exprimerons $l(t)$ en fonction de $c(t)$ afin d'avoir une expression homogène en $\bar{c}$.

Dans la relation (iv-29), la concentration de lacunes engagées dans les tétraèdres $C_T(t)$ pouvait se mettre sous la forme :

$$(v-47) \quad C_T(t) = C_o - \bar{c} = \frac{N_A \cdot l^2(t)}{n_a \cdot a^2}$$

Ainsi, en fin de revenu, si toutes les lacunes éliminées se retrouvent dans les tétraèdres d'arête L :

$$(v-48) \quad L = \sqrt{\frac{n_a \cdot C_o \cdot a^2}{N_A}}$$

En introduisant (v-47) et (v-48) dans l'équation (v-46), on obtient :

$$(v-49) \quad \frac{d\bar{c}}{dt} = - 2\pi \cdot \epsilon \cdot D_{eff} \cdot N_A \cdot L \cdot \sqrt{1 - \frac{\bar{c}(t)}{C_o}} \cdot \bar{c}(t)$$

SIEGEL dans une série d'articles récents [14], [104], [106] s'est attaché à définir avec plus de précision le paramètre ϵ . Il l'exprime sous la forme du produit :

$$\epsilon = \bar{\epsilon}_o \cdot \bar{\Gamma}$$

$\bar{\epsilon}_o$ est défini comme étant l'efficacité absolue du tétraèdre. Cette quantité est le rapport entre le flux de lacunes se dirigeant effectivement vers le tétra- et le flux qui se dirigerait vers ce tétraèdre s'il jouait le rôle d'un puits parfait.

$\bar{\Gamma}$ est un facteur qui rend compte de l'accroissement du tétraèdre par rapport à sa sphère d'influence : c'est une fonction de $l(t) \cdot N^{\frac{1}{3}}$ qui croît d'une manière monotone à partir de $\Gamma = 1$ pour $L = 0$. $\bar{\Gamma}$ traduit donc le fait que la dimension du puits est très petite comparée au volume à partir duquel les lacunes sont éliminées.

□ *Remarque* : $\bar{\epsilon}_o$ et $\bar{\Gamma}$ sont des valeurs moyennes, les auteurs cités envisageant une variation de ces paramètres avec le temps.

Tout récemment, SIEGEL et ses collaborateurs [107] ont réussi à mesurer par microscopie électronique $\bar{\epsilon}_o$ pour différentes températures de revenu : 20, 60 et 100 °C. Ils ont montré que ce paramètre pouvait se mettre sous la forme :

$$\bar{\epsilon}_o = A \exp(-U/kT_a) \quad \square'$$

● APPLICATION A LA DETERMINATION DES PARAMETRES DES CINETIQUES DE CROISSANCE DES TETRAEDRES :

Nous appliquerons l'équation (v-49) en faisant apparaitre dans cette expression la variable d'étude : $F = C(t)/C_o$.

$$(v-50) \quad \frac{dF}{dt} = - 2\pi \cdot \epsilon \cdot L \cdot N_A D_{eff} \cdot (1 - F)^{\frac{1}{2}} \cdot F$$

Cette équation une fois intégrée, nous permettra en particulier d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction à partir du calcul de $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$.

■ Détermination de l'énergie d'activation :

→ Calcul de $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$: Si l'on considère que ϵ et D_{eff} sont des constantes par rapport au temps, la relation (v-50) s'intègre comme suit :

$$\int \frac{dF}{(1-F)^{1/2} \cdot F} = - 2\pi \int \epsilon \cdot L \cdot N_A \cdot D_{\text{eff}} \cdot dt$$

$$\int \frac{dF}{(1-F)^{1/2} \cdot F} = - 2 \left[\arg \text{th} (1-F)^{1/2} \right] + \text{CSTE} = - \ln \frac{1 + (1-F)^{1/2}}{1 - (1-F)^{1/2}} + \text{CSTE}$$

et en intégrant de t_1 à t_2 , c'est à dire de F_1 à F_2 :

$$(v-51) \quad \epsilon \cdot D_{\text{eff}} = \frac{\ln \frac{1 + (1-F_2)^{1/2}}{1 - (1-F_2)^{1/2}} - \ln \frac{1 + (1-F_1)^{1/2}}{1 - (1-F_1)^{1/2}}}{2\pi \cdot L \cdot N_A \cdot (t_2 - t_1)}$$

Nous avons calculé le produit $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$, à chaque température de revenu, dans deux zones distinctes :

- la première zone correspond à la zone $\gamma \# 2/3$
- la seconde, à la zone $\gamma \# 1$.

Nous avons choisi à l'intérieur de chacune d'entr'elles, un intervalle de temps $t_2 - t_1$ assez court pour pouvoir considérer ϵ comme une constante. Les résultats correspondants sont regroupés dans le TABLEAU V-4.

T en °C	$\epsilon \cdot D_{\text{eff}}^*$	
	$\gamma \# 2/3$	$\gamma \# 1$
20	$1,5 \cdot 10^{-15}$	$1,27 \cdot 10^{-15}$
25	$2,47 \cdot 10^{-15}$	$1,8 \cdot 10^{-15}$
30	$3,97 \cdot 10^{-15}$	$3 \cdot 10^{-15}$

TABLEAU V-4

DETERMINATION DES $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ POUR LES DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES DE REVENU ETUDIÉES

Il est intéressant de remarquer que le produit $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ est toujours plus élevé dans la zone du revenu où $\gamma \# 2/3$: cela semblerait donc indiquer que l'efficacité n'est pas constante lors de la croissance.

Le TABLEAU V-4 montre que $[\epsilon]_{\gamma \# 2/3} \approx \frac{4}{3} [\epsilon]_{\gamma \# 1}$ si D_{eff} est constant.

* Les valeurs de L et de N_A sont prises dans le tableau V-1.

→ Calcul de l'énergie d'activation du revenu :

Si on admet avec SIEGEL [107] que $\bar{\epsilon}_0 = A \exp(-U/kT_a)$, nous aurons :

$$\epsilon \cdot D_{\text{eff}} = \bar{\epsilon}_0 \cdot \bar{\Gamma} \cdot D_{\text{eff}} = B \exp\left(-\frac{E_{\text{eff}}^m + U}{k \cdot T_a}\right) = B \exp(-Q/kT_a)$$

donc :

$$\ln \frac{(\epsilon D)_{\text{eff} T_{a1}}}{(\epsilon D)_{\text{eff} T_{a2}}} = -\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T_{a2}} - \frac{1}{T_{a1}} \right)$$

Q représente alors l'énergie d'activation du revenu dans la phase croissance.

Les différentes valeurs de Q, calculées à partir des $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ figurant dans le TABLEAU V-4 sont regroupées dans le TABLEAU V-5. Notons que, pour ces calculs, nous avons pris les valeurs de $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ relatives à $v = 2/3$, la précision des mesures de F étant meilleure dans cette zone que dans les fins de courbes.

T_{a1} en °C	T_{a2} en °C	Q en eV
30	20	0,75
30	25	0,72
25	20	0,75

TABLEAU V-5

DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION Q A PARTIR DES VALEURS DE $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$

On peut constater dans le TABLEAU V-5 que les résultats de l'énergie d'activation Q ainsi calculée sont en très bon accord avec la valeur de l'énergie d'activation E_a déterminée expérimentalement ($E_a = 0,74 \pm 0,04$ eV).

□ Remarque : On peut montrer que l'intégration de (v-50) conduit à une relation du type :

$$(v-52) \quad F = [\cosh \alpha t]^{-2}$$

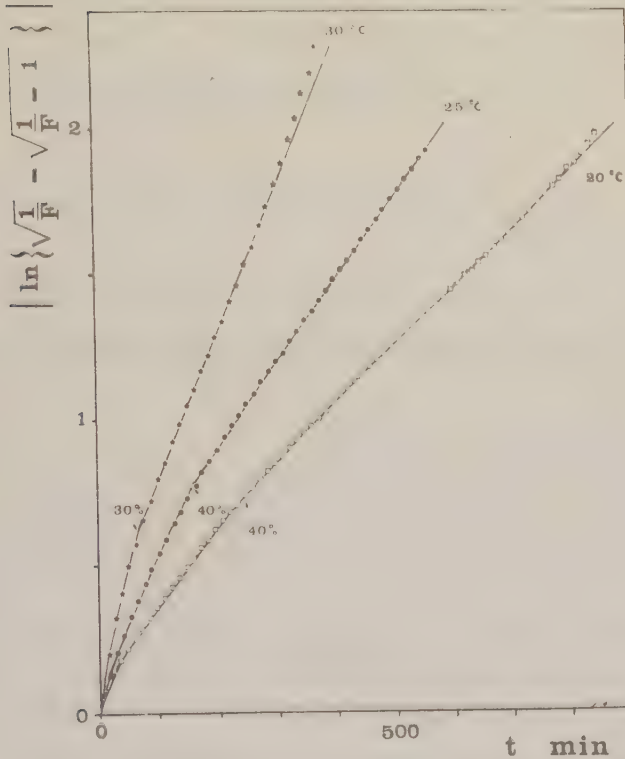
où $\alpha = \pi \cdot \epsilon \cdot D_{\text{eff}} \cdot N_A \cdot L$.

Soit :

$$(v-53) \quad \sqrt{\frac{1}{F}} - \sqrt{\frac{1}{F} - 1} = \exp(\pi \cdot \epsilon \cdot D_{\text{eff}} \cdot N_A \cdot L) \cdot t$$

Cette relation peut servir de test pour la vérification de (v-52). La pente de la droite obtenue en portant $\ln[\sqrt{1/F} - \sqrt{(1/F)-1}]$ en fonction du temps nous permettra en outre d'atteindre $\epsilon.D_{eff}$.

Nous avons effectué ce test pour les échantillons déjà étudiés (correspondant aux trois températures de revenu : 20 - 25 - 30 °C). On peut remarquer, sur la FIGURE 62 que l'on obtient bien deux segments de droite pour les zones correspondant à $\gamma \neq 2/3$ et $\gamma \neq 1$.



Nous avons calculé $\epsilon.D_{eff}$ pour $T_a = 20$ en adoptant les mêmes valeurs pour N_A et L que précédemment. Nous avons obtenu :

$$\text{pour } \gamma \neq 2/3 \quad \epsilon.D_{eff} = 1,7.10^{-15}$$

$$\text{pour } \gamma \neq 1 \quad \epsilon.D_{eff} = 1,27.10^{-15}$$

Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs obtenues précédemment. Ils justifient donc l'emploi éventuel de cette méthode graphique pour évaluer $\epsilon.D_{eff}$.

FIGURE 62 : TESTS COSH POUR LES REVENUS DEJA ETUDIES
Echantillons 5NV - $T_q = 870$ °C

■ *Ordre des cinétiques* : Durant la croissance, l'étude de l'équation (v-49) conduit à un ordre variable en fonction du temps. En fin de revenu $\bar{C}(t) \ll C_0$, l'équation (v-50) se réduit à :

$$\frac{dF}{dt} = - 2\pi.\epsilon.L.N_A.D_{eff}.F$$

Cette relation correspond à un ordre égal à 1 si l'efficacité est constante : les résultats expérimentaux (cf. § III-1.1) traduisent bien cette évolution.

INTERPRETATION DES CINETIQUES OBSERVEES :

■ *Identification du défaut qui migre durant la croissance* : Nous avons vu que : $Q = E_{eff}^m + U$.

On peut d'autre part obtenir D_{eff} à partir de $\epsilon.D_{eff}$ calculé, en utilisant les valeurs $\bar{\epsilon}_0 = 0,5 \pm 0,1$ (à 20 °C) mesuré par JAIN et SIEGEL et $1 < \bar{\Gamma} < 2$ [107].

On aura donc, en prenant $\epsilon \cdot D_{\text{eff}} = 1,5 \cdot 10^{-15}$, valeur obtenue pour $T_a = 20^\circ \text{C}$, les bornes suivantes pour D_{eff} :

$$1,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec} < D_{\text{eff}} < 3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Une telle gamme de valeurs est très compatible avec les coefficients de diffusion d'une bilacune. Ainsi, en prenant pour Γ une valeur moyenne de 1,5, on trouve $D = 2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$, qui correspond au coefficient de diffusion de la bilacune pour $E_{2v}^m = 0,68 \text{ eV}$.

Notons qu'une telle valeur pour E_{2v}^m correspond à la valeur de l'énergie de migration obtenue au § II-1.1 .

■ Evaluation de l'énergie d'activation U :

Ayant identifié le défaut qui migre comme étant la bilacune, on peut alors calculer l'énergie d'activation U , liée au mécanisme de croissance du tétraèdre :

$$U = Q' - E_{2v}^m = (0,74 - 0,68) \text{ eV}$$

$$U = 0,06 \text{ eV}$$

Cette valeur est en bon accord avec le récent travail de JAIN et SIEGEL qui obtiennent à partir de mesures de microscopie électronique $U = 0,07 \pm 0,02 \text{ eV}$.

■ Etude de l'efficacité en fonction du temps :

La valeur $\bar{\epsilon}_0$ définie par SIEGEL et ses collaborateurs est une valeur moyenne. Nous avons vu, dans nos calculs que le produit $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ variait au cours du temps. Or, le coefficient $D_{\text{eff}} = D_{2v}$ étant constant, on peut donc prévoir une variation de ϵ avec le temps. Comme la taille des tétraèdres varie au cours du revenu, on peut penser que les variations de l'efficacité sont dues à la variation de Γ au cours du temps ($\bar{\epsilon}_0$ étant pris constant).

Cependant, l'augmentation durant le revenu de Γ (qui est proportionnel à l'arête $l(t)$) entraînera une augmentation de $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ ce qui est en désaccord avec les résultats du TABLEAU V-4. Pour expliquer cette diminution de $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ on doit admettre que ϵ_0 varie lui aussi en fonction du temps, donc de la concentration, et que cette variation est en sens inverse de celle de Γ . (la variation de ϵ_0 devant être plus forte que celle de Γ pour que $\epsilon_0 \cdot \Gamma \cdot D_{\text{eff}}$ diminue).

Une telle hypothèse doit pouvoir se confirmer en mesurant $\epsilon \cdot D_{\text{eff}}$ correspondant aux échantillons 4NV, dans lesquels on observe généralement des tétraèdres de taille inférieure à celle observée dans le cas d'échantillons 5NV. La détermi-

nation graphique de $\epsilon.D_{eff}$, dans le cas d'échantillons 4NV, nous a toujours donné une pente unique dont la valeur correspond à la première pente déterminée pour les mêmes conditions expérimentales pour un échantillon 5NV (zone où $\gamma \approx 2/3$). De tels résultats semblent en accord avec l'hypothèse d'une variation de ϵ_0 , cette variation devant être liée au paramètre Γ .

Ainsi, on peut supposer que, tant que les tétraèdres n'ont pas atteint une certaine taille, l'efficacité est forte, ce qui se traduit par une cinétique d'élimination rapide. A mesure que les tétraèdres grossissent, la réaction va se ralentir et à partir d'une certaine taille, l'efficacité pourra être considérée comme étant constante [108]

III - 3 . SYNTHÈSE DES RESULTATS

III - 3 . 1 Comparaison entre les résultats obtenus expérimentalement et théoriquement

● **NUCLEATION** : L'énergie d'activation expérimentale trouvée au début des revenus ($E_a = 0,94 \pm 0,05$ eV) est en bon accord avec la valeur trouvée à partir des vitesses initiales ($0,95 \pm 0,05$ eV) grâce à l'équation (v-44).

● **CROISSANCE** : L'énergie d'activation ($E_a = 0,74 \pm 0,04$ eV) concorde très bien avec la valeur moyenne des énergies d'activation Q calculées à partir des produits $\epsilon.D_{eff}$ obtenus par intégration de l'équation régissant la vitesse de revenu ($Q = 0,74 \pm 0,03$ eV) lors de la croissance (v-49).

III - 3 . 2 Discussion des résultats

Il ressort de nos résultats expérimentaux que l'énergie d'activation du revenu n'est pas constante, puisqu'elle passe de $0,95 \pm 0,05$ eV à $0,74 \pm 0,04$ eV.

Si l'on considère qu'il existe après trempe une forte concentration de sites pouvant intervenir dans la nucléation, ce qui est vraisemblablement le cas de nos échantillons 5N, qui sont somme toute de pureté modeste, on peut admettre que la formation de bilacunes à partir de monolacunes est la réaction limitante. En effet, les bilacunes existant au début du revenu et celles qui se sont ainsi formées sont très vite absorbées par les noyaux en cours de formation.

Dans ces conditions, l'énergie mesurée peut être identifiée à E_{iv}^m . On peut remarquer, qu'en adoptant pour énergie d'autodiffusion, la valeur $1,83 \pm 0,02$ eV généralement admise [109] et pour E_{iv}^f la valeur déterminée au CHAPITRE IV $E_{iv}^f = 0,92 \pm 0,05$ eV, on obtient : $E_{iv}^m = 0,91 \pm 0,07$ eV, valeur qui n'est pas in-

compatible avec notre valeur expérimentale.

L'énergie d'activation de 0,95 eV reste constante jusqu'à environ 15 % du revenu, on doit admettre que la réaction limitante envisagée précédemment se conserve tant que la nucléation n'est pas totalement terminée. Il est dommage que cette période soit trop courte pour permettre une détermination correcte de l'ordre. En effet, le peu de points obtenus nous donnent seulement une présomption d'ordre 2 (ce qui semble logique). On pourrait cependant critiquer la validité de ce test $1/F = f(t)$ effectué sur une dizaine de points seulement.

L'étude de la croissance des tétraèdres nous a permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation se composait de deux termes. En effet, cette énergie peut s'interpréter comme la somme de l'énergie de migration du défaut qui s'élimine et d'une énergie attachée au mécanisme de croissance proprement dit :

$$E_a = E_{sv}^m + U$$

Il semble logique, que dès l'instant où la croissance a lieu, à l'exclusion de toute nucléation, les bilacunes, étant alors le défaut prédominant, on enregistre une énergie de migration égale à E_{sv}^m . La valeur 0,68 eV est en bon accord avec l'interprétation faite dans le cas de l'élimination sur les "black dots" et semble convenir avec les valeurs trouvées dans la littérature.

Il est probable que la valeur alors déterminée pour U (0,06 eV) se rattache au processus de croissance des tétraèdres et pourrait traduire la migration des marches. Il est intéressant de remarquer à ce propos que cette valeur est de l'ordre de l'estimation faite par KUHLMANN-WILSDORF [105] pour l'énergie de ligne E_l (par longueur atomique) dans le cas d'une marche progressant à partir d'un coin du tétraèdre : $0,05 \text{ eV} < E_l < 0,14 \text{ eV}$ (ANNEXE 3).

□ *Remarque* : Nous avons obtenu un cliché qui pourrait représenter une marche de croissance sur la face d'un tétraèdre (PLANCHE 11)

On peut expliquer que le tétraèdre ait gardé cette imperfection en invoquant le blocage de la marche de croissance par des impuretés □

□ N.B. Le fait de trouver un ordre différent de 1 durant une grande partie de la croissance est certainement dû au fait que le processus de diffusion ne contrôle pas seul la réaction d'élimination des lacunes. Dans ces conditions, il n'est pas illogique de trouver un processus d'ordre différent de 1 bien qu'il n'y ait qu'un seul type de défaut qui s'élimine. Lorsque les différents paramètres intervenant dans la vitesse de croissance deviennent constants, nous avons vu qu'alors l'ordre tendait bien vers 1.

Ainsi donc, la notion d'efficacité variable pour les tétraèdres permet de justifier la variation de l'ordre, observée pour les cinétiques de revenu.

IV - CONCLUSION

IV - 1 CRITIQUE DE L'ANALYSE UTILISEE

IV - 1 . 1 Du point de vue théorique

L'analyse que nous avons utilisée s'appuie sur la théorie de la diffusion. Nous aurions pu employer, pour étudier l'élimination des lacunes, un système d'équations différentielles décrivant les différentes réactions pouvant se produire durant le revenu [110]. Une telle analyse aurait nécessité un minimum de trois équations : pour la création des bilacunes à partir des monolacunes, la création des trilacunes à partir des mono et des bilacunes, et enfin l'élimination de ces trois types de défauts lacunaires sur les amas. La résolution du problème ainsi considéré n'est pas simple [111], et nécessite l'emploi de paramètres mal connus et d'approximations peu sûres. Enfin et surtout, elle ne tient pas compte du mécanisme de croissance proprement dit de l'amas qui se forme.

IV - 1 . 2 Du point de vue expérimental

Nous avons employé la calorimétrie pour étudier les cinétiques de revenu. Nous verrons les avantages de cette méthode pour ce type d'étude par rapport à la résistivité qui est la méthode classique alimentant la plupart des résultats de la littérature.

● *CRITIQUE DE LA RESISTIVITE APPLIQUEE AUX REVENUS , DANS LE CAS DE FORTES CONCENTRATIONS LACUNAIRES .*

■ Toutes les études employant comme variable d'étude, pour étudier les cinétiques de revenu, le rapport $\rho(t)/\rho_0$ sont sujettes à caution [95]. Ce rapport ne représente en effet les variations du rapport $C(t)/C_0$ que pour des températures de trempe assez basses. Or la plupart des auteurs étendent cette méthode d'étude dans le cas de températures de trempe élevées, pour lesquelles $\rho(t)$ n'est plus lié directement à $C(t)$, puisque, lors du revenu, cette mesure est affectée par l'apparition des tétraèdres.

■ Les études utilisant le rapport $\frac{\rho(t) - \rho_\infty}{\rho_0 - \rho_\infty}$ ne semblent guère plus précises.

En effet, lorsqu'on veut identifier ce rapport au rapport $f = C(t)/C_0$, on utilise, dans le calcul de $\rho(t)$, ρ_{sf} comme constante, alors que cette valeur doit varier au cours du temps (cf. § 1-3.2).

● *CRITIQUE DE LA CALORIMETRIE APPLIQUEE A CE TYPE D'ETUDE*

La variable d'étude employée est $F = Q(t)/Q_0$. Ce rapport n'est lui aussi qu'une approximation de $f = C(t)/C_0$. En effet dans les calculs du § 1-3.2 on fait intervenir $E(L)$ qui est une valeur moyenne au lieu de faire intervenir à chaque instant t , la valeur réelle $dE_T(L)$. L'étude de $dE_T(L)/dN$ montre que $dE_T(L)$ est très forte au début de la croissance, lorsque les tétraèdres ont une taille faible, pour tendre ensuite vers la valeur mesurée. Il est certain que $F = Q(t)/Q_0$ ne représente bien le rapport f que pour les temps de revenu supérieur à $F = 0,5$.

□ *Remarque* : Les pourcentages, marquant le degré d'avancement de la réaction, employés dans cette étude se trouvent donc être sous-estimés lorsque l'on raisonne en concentration et non plus en énergie.

● *COMPARAISON DES RESULTATS DONNES PAR LES DEUX METHODES :*

On peut montrer que durant la croissance des tétraèdres, le rapport $F = Q(t)/Q_0$ approxime mieux $C(t)/C_0$ que le rapport $[\rho(t) - \rho_\infty]/[\rho_0 - \rho_\infty]$.

En effet il est remarquable de constater sur la FIGURE 63 que les valeurs expérimentales $(\rho(t) - \rho_\infty)/(\rho_0 - \rho_\infty)$ en fonction de $t/t_{1/2}$ coïncident dans le cas des manipulations de DE JONG et KOEHLER [22] et de SIEGEL [14].

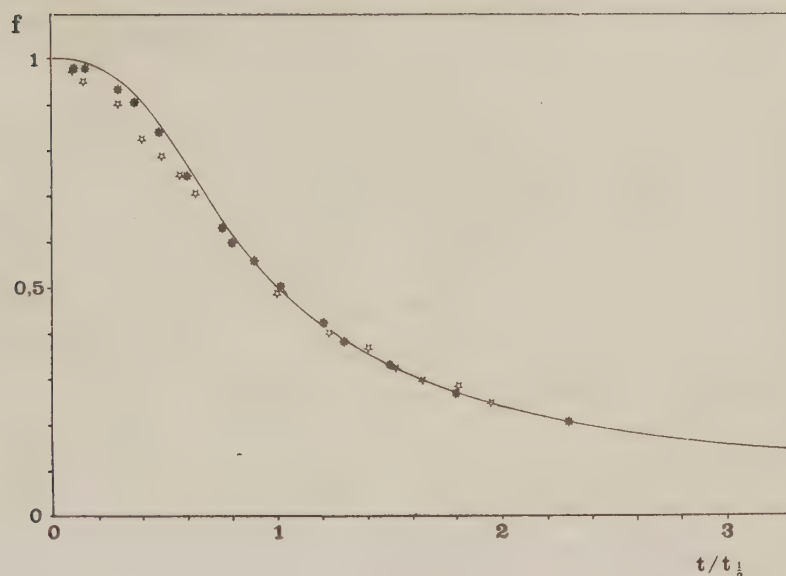


FIGURE 63 :
COMPARAISON DE RESULTATS UTILISANT DEUX MODELES DE CROISSANCE
DIFFERENTS : ☆ Résultats de SIEGEL - * Résultats de DE JONG

Par ailleurs, on peut s'étonner de ce que ces valeurs expérimentales se placent bien sur la courbe calculée théoriquement par DE JONG et KOEHLER à partir d'un modèle de croissance où le nombre de sites par tétraèdres est constant (croissance par les coins). En effet un tel résultat est en contradiction avec les équations employées par SIEGEL dans son étude, équations qui font apparaître un nombre de sites variable (proportionnel à $l(t)$ pour chaque tétraèdre).

Devant une telle contradiction, on doit admettre que le rapport f utilisé n'est pas une bonne approximation du rapport $C(t)/C_0$. Par contre nos valeurs expérimentales (cf. FIGURE 61) se distinguent du modèle de DE JONG et KOEHLER en traduisant une croissance plus rapide, ce qui semble logique, dans l'hypothèse où effectivement le nombre de sites augmentent avec le temps.

Ainsi, les valeurs expérimentales de $Q(t)/Q_0$ confirmant le modèle théorique adopté, l'approximation de $C(t)/C_0$ par F est acceptable durant la phase croissance du revenu.

IV - 2 COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS ET LES VALEURS DONNEES DANS LA LITTERATURE

IV - 2 . 1 Elimination sur les tétraèdres

■ Il est bon de remarquer que les énergies d'activation mesurées à partir des températures de trempe élevées sont assez concordantes. Mises à part deux trempes à 1000 °C, ayant abouti à 0,83 eV [95] toutes les valeurs reportées pour E_a sont centrées autour de 0,7 eV et identifiées à E_{eff}^m .

BALLUFFI et ses collaborateurs, en particulier, se sont attachés à faire

que cette valeur est obtenue par la technique des changements de pente : cette détermination, effectuée à partir d'une série d'isothermes, conduit à un résultat très proche de notre $E_a = 0,73$ eV [58] .

□ Remarque : DE SORBO, avait lui aussi obtenu pour E_a une valeur analogue (0,73 eV), avec il est vrai, une forte erreur expérimentale ☒

Cependant, aucune de ces études ne rapporte une variation de l'énergie d'activation en fonction du temps, les mesures ayant été vraisemblablement effectuées dans la région du revenu correspondant à la croissance des tétraèdres, pour laquelle l'énergie d'activation est constante.

Notons cependant, qu'une étude récente [20] signale une variation analogue à la notre (0,95 - 0,70 eV) à partir de mesures faites sur l'enregistrement en continu de la résistance d'un échantillon trempé depuis 975 °C.

■ La valeur trouvée pour E_{iv}^m à partir de nos expériences (0,95 eV), est en accord avec les récentes valeurs trouvées pour ce paramètre (0,87 - 0,95 eV) à partir de trempes effectuées à basse température, d'irradiation ou de travail à froid [16], [17], [18] (cf. § II-2.2 du CHAPITRE I).

■ De même la valeur prise pour E_{iv}^m semble conciliable avec les valeurs obtenues par de nombreux auteurs [13], [3] .

■ Cinétiques : comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, les variables d'étude n'étant pas les mêmes, les comparaisons sont difficiles. Il est cependant intéressant de remarquer que les dernières expériences de SIEGEL en microscopie électronique [107] sont en bon accord avec la notion d'efficacité des tétraèdres telle qu'elle a été introduite dans l'étude de la croissance.

□ Remarque : Il est vraisemblable que les auteurs qui assimilent l'énergie d'activation E_{eff}^m à E_{iv}^m [14], [58] surestiment cette valeur en ne tenant pas compte de l'énergie d'activation U figurant dans l'expression de l'efficacité ☒

IV - 2.2 Elimination sur les "black dots"

Peu d'auteurs se sont intéressés à l'élimination des lacunes sur ce type d'amas. Cette étude nous a permis cependant d'interpréter plus facilement les manipulations relatives à l'élimination sur les tétraèdres. En effet, pour ces cinétiques, contrairement à ce qui se passait dans le cas de l'élimination sur les tétraèdres, c'est vraisemblablement le processus de diffusion qui contrôle la réaction. Comme l'ordre trouvé est égal à 1, il n'y a qu'un seul défaut qui migre. Si l'on considère par ailleurs que tous ces revenus sont enregistrés alors que 30 % environ des lacunes sont déjà éliminées, il est normal de trouver

que le défaut qui migre ici est le même que celui qui intervient dans la phase croissance de l'élimination sur les tétraèdres (où $F \geq 20 \%$).

□ *Remarque* : Les "black dots" fonctionnent comme des puits de capacité infinie, la notion d'efficacité n'intervenant pas ($\epsilon = 1$), ce qui explique que l'énergie d'activation puisse être directement assimilée à l'énergie de migration de la bilacune.

CONCLUSIONS GENERALES

● Pour étudier d'une manière continue les cinétiques d'élimination des lacunes, introduites en forte concentration dans l'or, nous nous sommes attachés à adapter à notre problème la technique calorimétrique encore peu utilisée dans le domaine des réactions se produisant à l'état solide.

● La mise en évidence de défauts secondaires créés durant le revenu nous a conduit à reconsidérer les hypothèses de calcul aboutissant à la détermination des énergies et des entropies de formation des lacunes par calorimétrie.

Dans ces conditions, en utilisant la microscopie électronique comme technique d'appoint, nous avons pu mesurer avec une bonne précision l'énergie de formation ($E_{iv}^f = 0,92$ eV), l'entropie de formation ($S_{iv}^f = 0,6$ k) et la concentration lacunaire au point de fusion ($C_m = 0,06$ %).

● La méthode utilisée permet la détermination directe des concentrations lacunaires pour des températures de trempe élevées où la formation des tétraèdres est inévitable quand les températures de revenu sont modérées. Elle fait apparaître en particulier des écarts pouvant atteindre 20 % sur l'évaluation des concentrations effectuées dans ces conditions par la méthode classique.

La détermination de E_{iv}^f et de S_{iv}^f nous a permis de donner une borne supérieure à l'énergie de liaison de la bilacune : $E_{2v}^b < 0,3$ eV. Le manque de connaissance théorique de certains paramètres tels que l'entropie d'association des bilacunes S_{2v}^b ne permet pas pour l'instant de donner à E_{2v}^b une valeur indiscutable. L'hypothèse d'une variation de E_{iv}^f et S_{iv}^f avec la température entraîne $E_{2v}^b \leq 0,15$ eV.

● Une fois testées les possibilités de détermination des paramètres de formation à partir du microcalorimètre utilisé en tant qu'intégrateur thermique, nous nous sommes tournés vers l'étude des cinétiques et des paramètres de migration en utilisant cette fois le calorimètre en tant qu'oscillographe.

● Nous avons réalisé des trempes d'échantillons d'or de pureté spectrographi-

que et de pureté commerciale. L'action de ce traitement thermique et des divers revenus effectués dans le microcalorimètre a été étudiée soit par calorimétrie, soit conjointement par microscopie électronique et par microcalorimétrie sur le même échantillon.

● Un effet de trempe a été décelé par microcalorimétrie sur les échantillons de pureté commerciale. La microscopie électronique a confirmé, dans ces échantillons, que, pour des vitesses de trempe supérieures à 60000 °C/sec., les amas secondaires formés durant le revenu étaient des tétraèdres et non des "black dots".

Cette constatation expérimentale peut être justifiée en reliant l'apparition des tétraèdres à la nécessité pour l'échantillon de posséder une certaine concentration de lacunes libres au début du revenu. Cette hypothèse est vérifiée par la détermination de la probabilité P qu'a la lacune de rester libre en fin de trempe. L'expression de P est une fonction de la vitesse de trempe et de la concentration en sites "piégeurs". Cette notion permet de généraliser les résultats pour une pureté quelconque de l'échantillon étudié.

L'étude des cinétiques d'élimination sur les "black dots" nous a permis de retrouver pour énergie d'activation du processus l'énergie de migration de la bilacune ($E_a = 0,68$ eV). Les cinétiques observées étant d'ordre 1, il est peu probable que cette énergie d'activation ait à tenir compte d'un autre processus activé.

● Les cinétiques, aboutissant à l'élimination des lacunes par la formation des tétraèdres de défauts d'empilement, sont plus difficiles à interpréter. L'énergie d'activation n'est pas constante durant tout le processus et l'ordre de la réaction est complexe.

L'étude du début des courbes de thermocinétique $W(t)$ nous a permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation contrôlant la nucléation était d'environ 0,95 eV. Nous avons identifié cette énergie à l'énergie de migration de la monolacune E_{IV}^m .

L'énergie d'activation relative à la croissance ($E_a = 0,74$ eV) ne correspondait pas au seul phénomène activé dû à la migration des lacunes.

● L'introduction de la notion d'efficacité des tétraèdres permet d'expliquer nos résultats .

Elle permet en particulier d'identifier l'énergie d'activation relative à la croissance à la somme de l'énergie de migration de la bilacune

($E_{2v}^m = 0,68$ eV) et de l'énergie due au mécanisme de croissance proprement dit des tétraèdres ($U = 0,06$ eV).

● Il ressort de cette étude que la présence des "black dots" doit être une conséquence de la difficulté à la nucléation des tétraèdres. Une estimation faite à partir des concentrations engagées dans ces amas nous laisse penser que les "black dots" peuvent être assimilés à des vides. Il est certain que de nouvelles techniques d'approche sont nécessaires pour étudier ces amas et leur rapport avec les tétraèdres.

● L'ensemble de cette étude souligne donc l'intérêt que peut présenter la technique calorimétrique dans l'étude de ces défauts, en équilibre métastable dans un réseau cristallin.

ANNEXE 1

SCHEMA D'UTILISATION DU PROGRAMME D'EXPLOITATION DES COURBES

1) Sous programmes utilisés

"SP" : Les courbes digitalisées par l'appareillage Benson se présentent sous la forme d'un ruban perforé où figurent, en D.C.B., les coordonnées des débits de chaleur en fonction du temps (5 digits par valeur). Un programme de conversion "SP" est donc nécessaire pour que la valeur lue par l'ordinateur soit transformée afin de représenter les valeurs exactes des coordonnées. Ce sous programme est appelé une première fois pour lire, traduire et ranger en mémoire les valeurs de la courbe expérimentale, puis une seconde fois pour la courbe à blanc.

"AIRE" : Ce sous-programme est appelé pour le calcul de l'aire totale et des aires partielles utilisées dans le calcul des quantités Q_0 et $Q(t)$.

Nous avons utilisé la méthode de Simpson pour effectuer ces calculs.

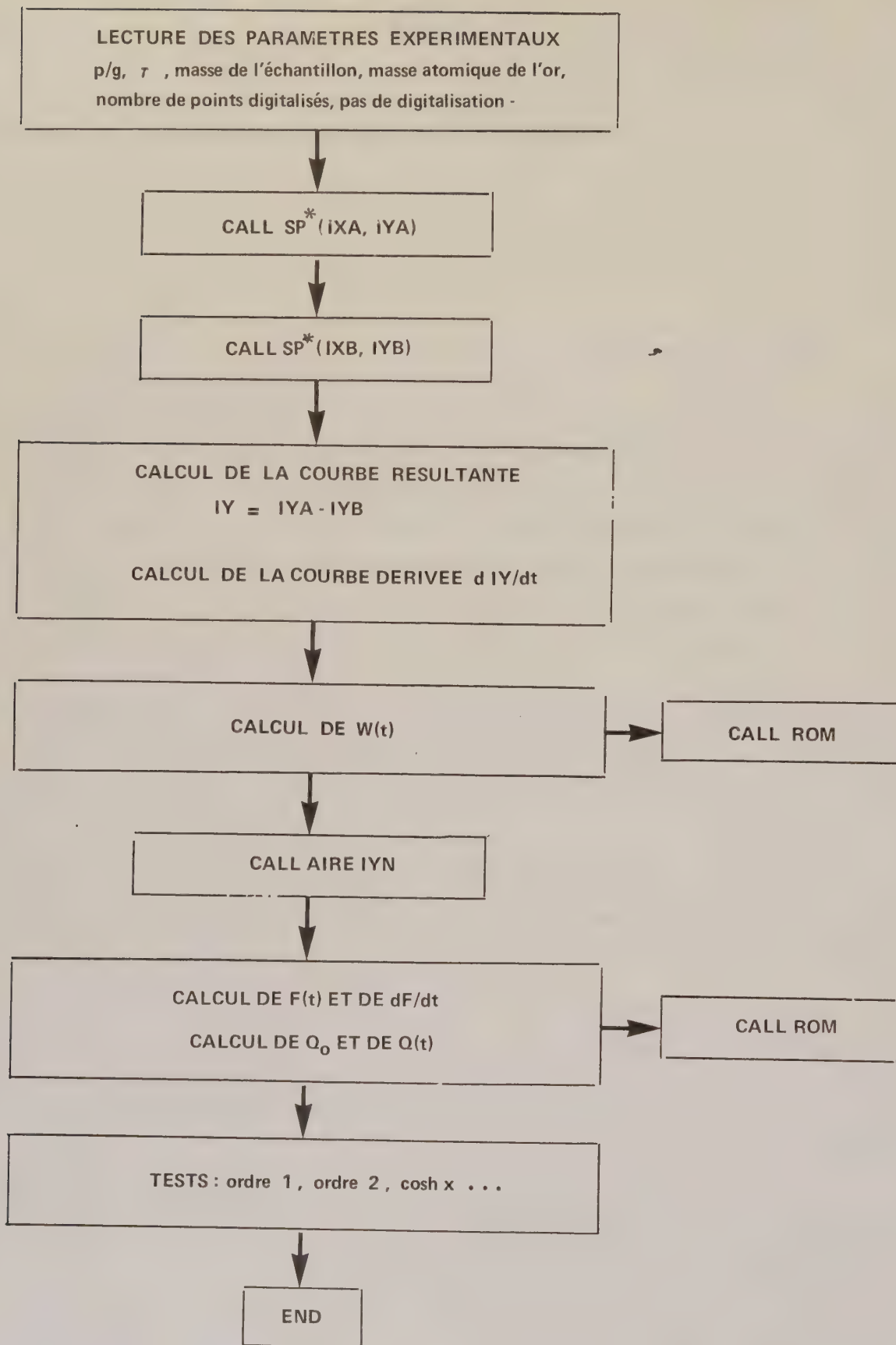
"ROM" : Ce sous-programme permet de tracer éventuellement les courbes $F(t)$, $W(t)$... Il figure dans la bibliothèque du Centre de Calcul de l'Université de Provence-St Jérôme.

2) Programme principal

Ce programme permet de calculer à l'aide des équations de Tian, $W(t)$, $Q(t)$ et la variable d'étude $F(t)$.

Il permet en outre de rechercher l'ordre des réactions et d'établir une série de tests sur la cinétique étudiée.

Un schéma simplifié en est donné ci-après :



* Ces sous-programmes ont été écrits en langage machine (pour la S.D.S.) avec la collaboration amicale de
Monsieur HUGUES, technicien C.I.I. au G.R.O.T.

ANNEXE 2

CORRECTION DES THERMOGRAMMES A L' AIDE DE
L' EQUATION DE TIAN GENERALISEE

1) Principe de la correction

Lorsque la diffusivité thermique de la cellule laboratoire, montée pour l' expérience, est telle que les thermogrammes balistiques peuvent s' analyser à l' aide de deux exponentielles, la variation de température de l' enceinte interne $d\theta$ correspondant à une puissance W , produite pendant un temps du peut s' écrire :

$$(A2-1) \quad d\theta = W du [a_1 \exp(-\omega_1(t-u)) + a_2 \exp(-\omega_2(t-u))]$$

La condition d' une température nulle au temps $t = 0$ entraîne $a_1 = -a_2$:

$$(A2-2) \quad \theta = a \exp(-\omega_1 t) \int_0^t W \exp(\omega_1 u) du - a \exp(-\omega_2 t) \int_0^t W \exp(\omega_2 u) du$$

En posant $\theta = \theta_1 - \theta_2$, et en dérivant θ_1 et θ_2 nous pouvons écrire (cf. *CHAPITRE II*) un système d' équations permettant d' obtenir les relations suivantes :

$$(A2-3) \quad \theta + \frac{1}{\omega_2} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_2} \theta_1$$

$$(A2-4) \quad \theta_1 + \frac{1}{\omega_1} \frac{d\theta_1}{dt} = \frac{a}{\omega_1} \cdot W$$

Cette dernière relation représente, comme nous l' avons vu, l' équation de Tian généralisée.

La relation (A2- 3) permet d' obtenir la courbe θ_1 à partir du thermogramme θ (θ est obtenu quant à lui en multipliant la courbe enregistrée $\delta(t)$ par le coefficient p/g) ; la relation (A2-4), par une manipulation identique donne la courbe $W(t)$ cherchée à partir de θ_1 .

Le problème pratique de cette correction est bien illustré par une construction simple, telle qu' elle apparait sur la FIGURE A II.

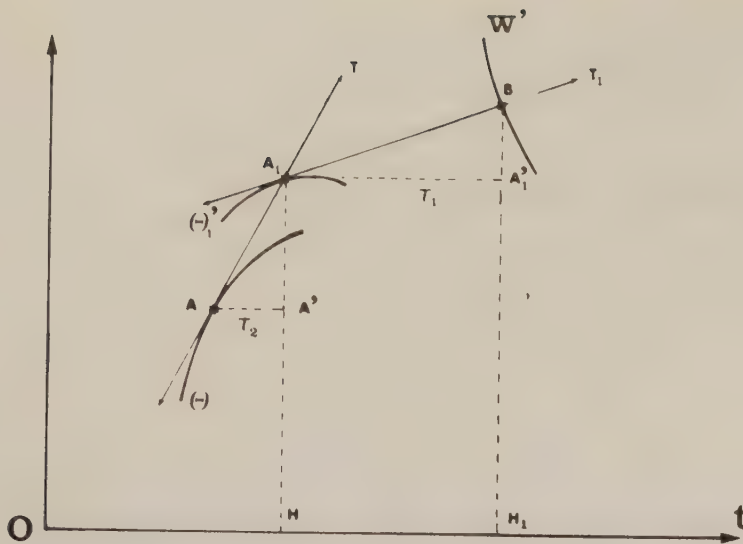


FIGURE : A II

SCHEMA DE LA CONSTRUCTION PERMETTANT DE PASSER DE $\Theta(t)$ à $W'(t)$

Par un point A du thermogramme Θ , on porte $AA' = 1/\omega_2 = \tau_2$ parallèlement à $\overline{Ot}$, et d'autre part la tangente à la courbe Θ , soit AT. Le point d'intersection A_1 de AT et de la perpendiculaire $\overline{A'H}$ sur l'axe Ot est le point représentatif de la fonction $\Theta'_1 = (\omega_2 - \omega_1) / \omega_2 \cdot \Theta_1$ puisque $\overline{HA_1} = \overline{HA'} + \overline{A'A_1} = \Theta + 1/\omega_2 \cdot d\Theta/dt$.

On construit ainsi la courbe Θ'_1 qui représente la courbe Θ_1 avec un changement convenable d'échelle.

De la même manière, on peut mener $\overline{A_1A'_1}$ parallèle à $\overline{Ot}$ et égal à $1/\omega_1 = \tau_1$ et la tangente A_1T_1 à la courbe Θ'_1 : le point B, intersection de cette tangente et de A'_1H_1 perpendiculaire à $\overline{Ot}$ est, d'après la relation (A2-4) représentatif de la courbe W' qui représente la courbe W multipliée par le facteur constant $k = a(\omega_2 - \omega_1) / \omega_1 \cdot \omega_2$.

Ainsi donc la connaissance des seules constantes τ_1 et τ_2 permet de déterminer les variations de W' (donc de W , à un changement d'échelle près).

2) Méthode utilisée

La digitalisation des thermogrammes permet de calculer, à l'aide d'une variante du programme d'exploitation des courbes, les valeurs numériques de $W'(t)$.

Pour effectuer ce calcul, on doit introduire τ_1 et τ_2 comme paramètres, ce qui suppose la détermination de ces constantes de temps grâce à l'analyse d'une courbe balistique, produite dans les mêmes conditions que le thermogramme à étudier (cf. CHAPITRE II).

□ *Remarque* : La correction à apporter dans notre étude des débuts de courbes porte sur un intervalle de temps de l'ordre de la demi-heure, c'est à dire dans un régime de thermogénèses lentes, où deux constantes de temps suffisent amplement à la correction. Pour des thermogénèses rapides, de l'ordre de la minute, ou très rapides, de l'ordre de la seconde, le problème se complique, on a alors recours à la correction automatique ou au calcul symbolique [44] ✕

ANNEXE 3

DIFFERENTS MECANISMES PROPOSES POUR
LA FORMATION DES TETRAEDRES DE FAUTES D'EMPILEMENT DANS L'OR

Les différents mécanismes envisagés pour la formation des T.F.E. se rattachent aux trois hypothèses suivantes :

- groupement de lacunes suivi d'un glissement de dislocations (SILCOX et HIRSCH 1959 [36])
- Croissance continue par groupement direct de lacunes (DE JONG et KOEHLER 1963 [22])
- Glissement de dislocations (LORETTO 1965 [112])

Ce troisième mécanisme ne peut être considéré que dans le cas d'un métal déformé, nous n'envisagerons ici que les deux premières hypothèses qui correspondent aux T.E.F. dans l'or trempé.

1) Modèle de SILCOX et HIRSCH ; Formation des T.E.F. par dissociation des boucles de Frank.

● *MODELE* : Les lacunes initialement disséminées dans le cristal après la trempe se condensent dans un plan (111), ce qui diminue la fonction G du cristal (a) de la FIGURE A III-1. Après effondrement des plans supérieurs, on obtient une faute intrinsèque bordée par une dislocation de Frank (b). Soit $\vec{\delta D}$ le vecteur de Burgers de cette dislocation dans la notation du tétraèdre de Thompson. Pour diminuer son énergie élastique la boucle se transforme en triangle de Frank (c), ABC, qui est une portion de plan (111) en faute d'empilement. Les segments de dislocation de Frank bordant ce triangle se dissocient dans trois nouveaux plans (111) (d) suivant la réaction :

dislocation de Frank $\longrightarrow$ Triangle d'escalier + Shockley

Ainsi, dans la notation du tétraèdre de Thompson :

$$\vec{\delta D} \begin{cases} \longrightarrow \vec{\delta\beta} + \vec{\beta D} \\ \longrightarrow \vec{\delta\gamma} + \vec{\gamma D} \\ \longrightarrow \vec{\delta\alpha} + \vec{\alpha D} \end{cases}$$

La tringle d'escalier, qui n'est pas glissile reste sur place, alors que la Shockley, qui est repoussée par la tringle d'escalier, balaye le plan (111), laissant derrière elle une faute d'empilement (*).

Ces Shockley se recombinent sur la ligne d'intersection des plans (111) en donnant une autre tringle d'escalier (f) suivant des réactions du type :

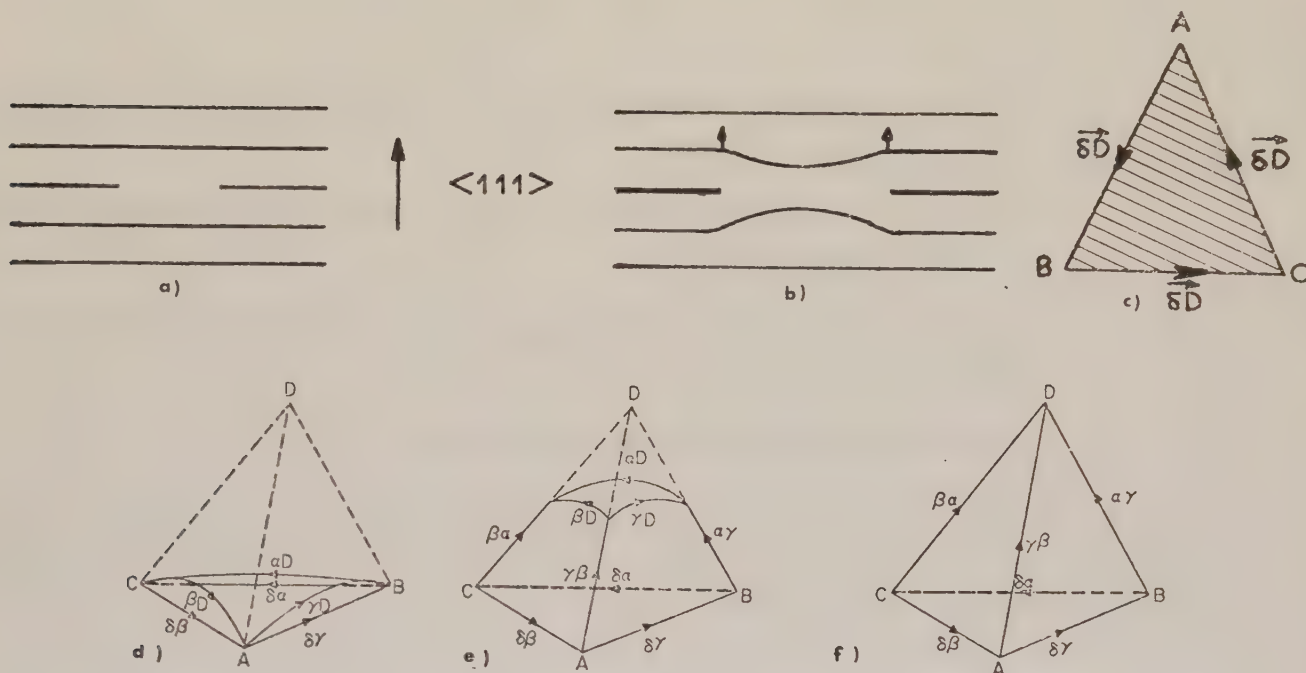


FIGURE: A III-1-

TRANSFORMATION D'UNE BOUCLE DE FRANK EN T.F.E. D'APRES SILCOX ET HIRSCH

Ainsi, la transformation boucle $\rightarrow$ tétraèdre nécessite le passage par une configuration intermédiaire (e) appelée tétraèdre tronqué (TT). Notons que durant cette transformation la face ABC du tétraèdre a joué un rôle particulier, cependant il faut remarquer que la symétrie du défaut n'est pas détruite, car une fois le tétraèdre formé, la faute intrinsèque est la même qu'elle soit formée par condensation de lacunes ou par glissement de dislocations.

□ *Remarque* : Le glissement des Shockley s'effectue sans absorption de lacunes donc le tétraèdre groupe le même nombre de lacunes que le triangle qui lui a donné naissance ▯

● CONSIDERATION ENERGETIQUE DE CE MODELE

La transformation boucle de Frank $\rightarrow$ TT $\rightarrow$ T.F.E. ne se produit pas obligatoirement. Pour un triangle de coté L, c'est la variation de l'énergie du tétraèdre tronqué E_{TT} en fonction de x pendant la dissociation qui nous indique

si cette dissociation est permise (cf. FIGURE A III-2) : x est un paramètre qui décrit l'avancement de la réaction ($x = 0$ correspond au triangle, $x = 1$ correspond au tétraèdre). L'expression de E_{TT} tient compte en particulier de l'énergie de faute γ , de l'énergie propre des segments de dislocation et de l'énergie d'interaction entre ces segments [37], [78].

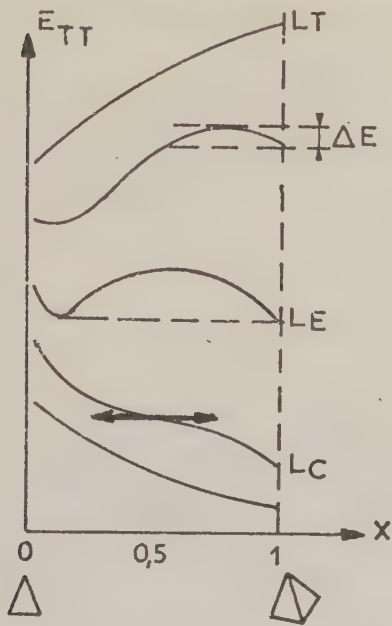


FIGURE A III-2
ALLURE DES COURBES $E_{TT} = f(x)$ POUR DIFFÉRENTES ARÊTES L

Ainsi, pour $L < L_E$ le tétraèdre est stable; pour $L_E \leq L \leq L_T$, il est métastable ; pour $L > L_T$ il est instable.

2) Modèle de DE JONG et Koehler : Croissance continue des tétraèdres par absorption de lacunes.

Le plus petit tétraèdre de faute d'empilement que l'on puisse envisager dans un c.f.c. est formé d'une cavité tétraédrique, contenant 10 lacunes et à l'intérieur de laquelle sont placés 4 atomes en faute d'empilement. Il faut donc pour cela 6 lacunes.

Dans ce modèle, on postule, qu'une fois formé, ce tétraèdre peut croître par absorption continue des lacunes. Il y a donc deux étapes à considérer : la nucléation puis la croissance des tétraèdres élémentaires (6 lacunes).

● **NUCLEATION** : Pour DE JONG et KOEHLER [22] les noyaux servant à la formation des tétraèdres sont des quadrilacunes formées par collision entre mono, bi ou trilacunes (peu mobiles) , qui sont en équilibre. La capture d'une bilacune par ces quadrilacunes immobiles donne le tétraèdre élémentaire.

Pour CHIK [23], les mono, bi et trilacunes sont aussi en équilibre, mais la trilacune est mobile, ce qui fait que l'on peut obtenir directement le tétraèdre élémentaire par collision entre deux trilacunes, en plus des collisions envisagées précédemment.

● *CROISSANCE* : Dans ce modèle, la croissance du tétraèdre à partir du tétraèdre élémentaire à 6 lacunes s'effectue par absorption de lacunes sur les marches de croissance qui balaient les faces du tétraèdre.

Deux types de marche de croissance peuvent être envisagés : elles peuvent soit être issues du coin A, soit naître sur l'arête BC (cf. FIGURE AIII-3)

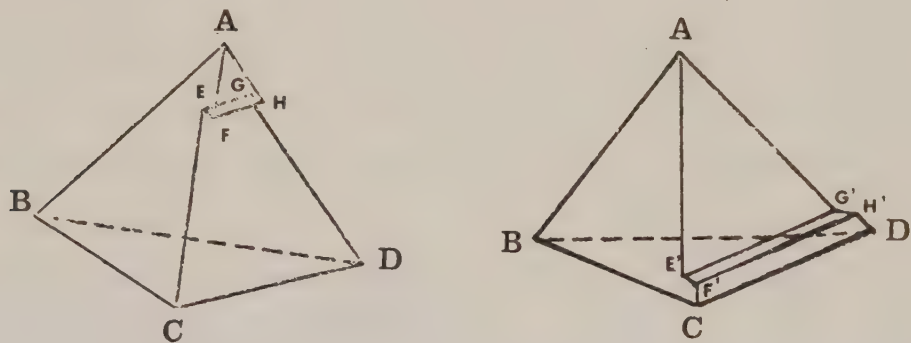


FIGURE AIII-3
DIFFERENTS TYPES DE MARCHE DE CROISSANCE

Les segments EF et GH constituent des crans sur les segments de dislocation AC et AD. Ces segments ne peuvent glisser (tringles d'escalier), ils se déplacent par montée. Le modèle suivant permet de rendre compte de la propagation de la marche, c'est à dire de la croissance du tétraèdre. L'absorption d'un petit amas de lacunes sur le cran EF permet la montée de ce cran ; la marche FH se trouvant alors déformée (cf. FIGURE AIII-4)

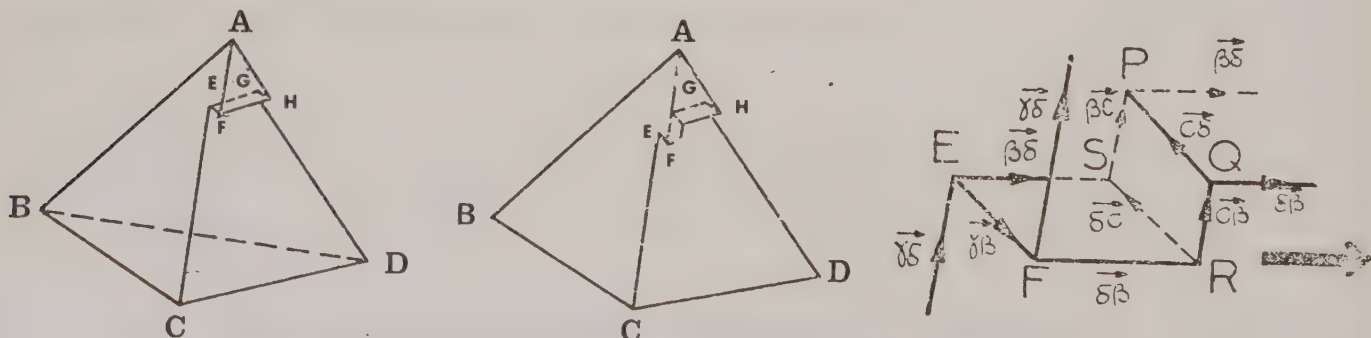


FIGURE AIII-4
MONTÉE D'UNE MARCHE DE CROISSANCE ISSUE DU COIN A DU TETRAEDRE

La configuration des dislocations obtenues (cf. FIGURE AIII-4 - c) est telle que la portion de plan PQRS limitant la déformation de la marche est entièrement bordée par des dislocations de Shockley qui peuvent glisser dans le sens de la flèche sans absorption d'autres lacunes.

On peut donc, en amenant des lacunes uniquement sur l'arête, créer une marche et lui faire balayer toute une face du tétraèdre.

3) Critique de ces deux modèles

Compte tenu des résultats obtenus, aucun des deux modèles ne semble entièrement satisfaisant.

- Le modèle de SILCOX et HIRSCH qui suppose la formation des T.F.E. par glissement de dislocations, n'explique pas la présence de tétraèdres de taille supérieure à 1000 Å, observés par certains auteurs [113] dans des conditions expérimentales particulières. En effet, pour de telles arêtes, la barrière d'énergie paraît infranchissable par les dislocations de Shockley.

- Le modèle de DE JONG et KOEHLER ne fait jouer aucun rôle aux boucles de Frank. Cependant il semble que l'on puisse trouver de telles boucles en même temps que des tétraèdres et des triangles [114]

- En l'absence de certitudes, certains auteurs pensent que les deux phénomènes peuvent intervenir successivement :

► Regroupement des lacunes dans un plan (111) et obtention d'une boucle de Frank après effondrement,

► Tant que les boucles sont petites, elles ont intérêt à se dissocier pour donner des tétraèdres (cf. FIGURE AIII-2) qui croîtront par absorption continue selon le modèle de DE JONG et KOEHLER.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.G. VAN BUEREN, "*Imperfections in Crystals*", North Holland Publ. Co. AMSTERDAM (1961)
A.C. DAMASK, G.J. DIENES, "*Point Defects in Metals*", GORDON and BREACH, Sc. Publ. NEW YORK (1963)
H.B. HUNTINGTON, "*Point Defects, an Evaluation*", DALLAS Meeting of A.I.M.E. (1963)
J. FRIEDEL, "*Dislocations*", Pergamon Press, (1964)
Y. QUERE, "*Defauts ponctuels dans les Metaux*", Masson, PARIS, (1967)
- (2) R.O. SIMMONS, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev., 125, 862 (1962)
- (3) A. SEEGER, D. SCHUMACHER, "*Lattice Defects in Quenched Metals*", Eds. R.M.J. COTTERILL, M. DOYAMA, J.J. JACKSON et M.MESHII, Academic Press, p' 27 (1965)
- (4) Y.A. KRAFTMAKHER, P.G. STRELKOV, Fiz. Tverd. Tla, 8, 580 (1966)
- (5) W. DE SORBO, Phys. Rev. 117, 444 (1960)
- (6) V.A. PERVAKOV, V.I. CHOTKEVIC, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 134, 1328 (1960)
- (7) M. WINTENBERGER, Thèse, Université de PARIS (1958)
- (8) J.S. KOEHLER, "*Vacancies and Interstitials in Metals*", Eds. A. SEEGER, D.S. SCHUMACHER, J.DIEHL et W. SCHILLING, North. Holland, Publ. Co. p. 169 (1970)
- (9) A.C. DAMASK, G.J. DIENES, "*Point Defects in Metals*", Ibid p. 110
- (10) J.S. KOEHLER, F. SEITZ, J.E. BAUERLE, Phys. Rev. 107, 1499 (1957)
- (11) G. SCHOTTKY, Z. Physik 160, 16 (1960)
- (12) J.A. YTTERHUS, R.W. BALLUFFI, Phil. Mag. 11, 707 (1965)
- (13) C.G. WANG, D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev. 169, 553 (1968)
- (14) R.W. SIEGEL, Phil. Mag. 13, 337 (1966)
- (15) M. DE JONG, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. 129, 40 (1963)
- (16) T. KINO, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. 162, 632 (1967)
- (17) R.K. SHARMA, C. LEE, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. Lett. 19, 1379 (1967)
- (18) C.LEE, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. 176, 813 (1968)
- (19) K.P. CHIK, D. SCHUMACHER, A. SEEGER, "*Phase Stability in Metals and Alloys*", Eds. P.S. RUDMAN et Al., Mac Graw Hill Book Co. NEW YORK, p. 449 (1967)
- (20) J.J. BURTON, D. LAZARUS, Phys. Rev. 2, 787 (1970)
- (21) H. KIMURA, R.MADDIN, D. KUHLMANN-WILSDORF, Acta Met. 7, 145 (1959)

- (22) M. DE JONG, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. 129, 49 (1963)
- (23) K.P. CHIK, Phys. Stat. Sol. 10, 675 (1965)
- (24) D. KUHLMANN-WILSDORF, Acta Met. 13, 257 (1965)
- (25) R.M.J. COTTERILL, Phil. Mag. 6, 1351 (1961)
- (26) T.H. MORI, M. MESHII, Acta Met. 12, 104 (1964)
- (27) M. MESHII, "Lattice Defects in Quenched Metals", ibid. p. 387
- (28) W. WESTDORP, R. MADDIN, Proc. of the Intern. Conf. on Crystal Lattice Defects, J. Phys. Soc. Jap. 18, Suppl. p. 37 (1963)
- (29) M.A. QUADER, R.A. DODD, Phil. Mag. 17, 575 (1968)
- (30) K.P. CHIK, Phys. Stat. Sol. 10, 659 (1965)
- (31) A.A. HUSSEIN, R.A. DODD, Phil. Mag. 24, 1441 (1971)
- (32) R.L. SEGALL, L.M. CLAREBROUGH, Phil. Mag. 9, 865 (1964)
- (33) M. MESHII, J.A. Mac COMB, K. Y. CHEN, T.H. MORI, "The Nature of Small Defect Clusters", (U.K. Atom. Energy Aut. Rep. R 5269) eds M.J. MAKIN 9H.M. Stat. Off. LONDON 1966 vol 1, p. 84
- (34) J.A. Mac COMB et M. MESHII, VI Intern. Cong. for Electron Microscopy Eds. R. UYEDA, TOKYO vol 1, p. 347 (1966)
- (35) I.A. JOHNSTON, P.S. DOBSON, R.E. SMALLMANN, Julrich Conf. 2 (vol 1), p. 140 (1968)
- (36) J. SILCOX, P.B. HIRSCH, Phil. Mag. 4, 72 (1959)
- (37) G. CZJZEK, A. SEEGER, S. MADER, Phys. Stat. Sol. 2, 558 (1962)
- (38) L.M. CLAREBROUGH, P. HUMBLE, M.H. LORETTO, Canad. Journ. of Phys. 45, 1135 (1967)
- (39) A. SEEGER, H. MEHRER, Phys. Stat. Sol. 29, 231 (1968)
- (40) K.P. CHIK, "Vacancies and Interstitials in Metals", Ibid., p. 183
- (41) R. BIGOT, R. FAIVRE ; Rev. Metal. 2, 131 (1956)
- (42) E. CALVET, H. PRAT, "Microcalorimétrie" Masson, PARIS (1956)
- (43) E. CALVET, H. PRAT, "Récents progrès en Microcalorimétrie" Dunod, PARIS (1958)
- (44) Y. THOUVENIN, A. ROUSSEAU, "Les développements récents de la microcalorimétrie et de la thermogénèse", Coll. Intern. du C.N.R.S. (n°156), Eds. C.N.R.S. p. 19 (1967)
- (45) G. THOMAS, "Transmission Electron Microscopy of Metals", J. WILEY, NEW YORK p.150 (1962)
- (46) E. CALVET, "Experimental Thermochemistry", Eds. F.S. ROSSINI Inters.Publ. NEW YORK, II, p. 385 (1961)
- (47) G. LAVILLE, C.R Acad. Sc. 240, 1060 (1955)
- (48) F.M. CAMIA, Rev. de l'Inst. Franç. des Combustibles et de l'énergie, 1, 703 (1963)
- (49) J.P. BROS, Thèse MARSEILLE (1968)
- (50) G. MOYA, D. MOYA-SIESSE, M. GILLET, Mater. Sci. Eng. 10, 229 (1972)
- (51) R.M.J. COTTERILL, "Lattice Defects in Quenched Metals", Ibid p. 97

- (52) R.M.J. COTTERILL, R.L. SEGALL, Phil. Mag. 8 , 1105 (1963)
- (53) A. YOSHINAKA, Y. SHIMOMURA, M. KIRITANI, S. YOSHIDA, Jap. Journal of Appl. Phys. , 7 , 709 (1968)
- (54) R.M.J. COTTERILL, R.L. SEGALL, Proc. of 5th Int. Cong. Electron. Microscopy J 11, Acad.Press (1962)
- (55) G.MOYA, D. MOYA-SIESSE, L. LAGARDE , " *Thermochimie* ", Coll. Int. du C.N.R.S. (N° 201)
Ed. C.N.R.S. PARIS
- (56) I.A. JOHNSTON, P.S. DOBSON, R.E. SMALLMAN, Proc. Soc. London A n°1521, 231 (1970)
- (57) G. MOYA , L. LAGARDE, C.R. Acad. Sc. (Fr) 267 , 853 (1968)
- (58) Y.A. YTTERHUS, R.W. SIEGEL, R.W. BALLUFFI, " *Lattice Defects in Quenched Metals* ", Ibid p. 679
- (59) A.C. DAMASK , G.J. DIENES, " *Point Defects in Metals* ", ibid, p. 77
- (60) G.H. VINEYARD, J. Math. Phys. , 4 , 1191 (1963)
- (61) R.C. SUN, C.I. BAUER, Acta Met. 18 , 639 (1970)
- (62) R.W. BALLUFFI, Phys. Stat. Sol. , 42 , 11 (1970)
- (63) C.P. FLYNN, J. BASS, D. LAZARUS, Phil. Mag. 11 , 521 (1965)
- (64) C.P. FLYNN, J. BASS, D. LAZARUS, " *Lattice Defects in Quenched Metals* ", ibid p. 639
- (65) A. SEEGER, H. MEHRER, " *Vacancies and Interstitials in Metals* " ibid , p. 1
- (66) R.W. BALLUFFI, K.H. LIE, D.N. SEIDMAN, " *Vacancies and Interstitials in Metals* ", ibid, p. 125
- (67) D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI, Phys. Rev. , 139 , A 1824 (1965)
- (68) N.A. MANCINI, Phil. Mag. , 21 , 1081, (1970)
- (69) D.N. SEIDMAN, R.W. BALLUFFI, Phil. Mag. , 12 , 1067 (1964)
- (70) G. MOYA, L. LAGARDE, Phys. Stat. Sol. , 42 , 835 (1970)
- (71) G. SCHOTTKY, A. SEEGER, G. SCHMID, Phys. Stat. Sol. , 4 , 439 (1964)
- (72) J.S. KOEHLER, M. DE JONG, F. SEITZ, Proc. of the Int. Conf. on Crystal lattice Defects, dans J. Phys. Soc. Japan, 18 , Suppl. III, p. 1 (1963)
- (73) M. DOYAMA, " *Lattice Defects in Quenched Metals* ", ibid, p. 167
- (74) J.E. BAUERLE, J.S. KOEHLER, Phys. Rev. , 107 , 1493 (1957)
- (75) H. FUJIWARA, Technical Report Cont. n° 1824 (12) , University of Illinois
- (76) A.J. PERRY, Phil. Mag. , 21 , 743 (1970)
- (77) A.J. PERRY, F.A. HOFELICH, Phil. Mag. , 22 , 1039 (1970)
- (78) T. JOSSANG, J.P HIRTH, Phil. Mag. , 13 , 657 (1966)
- (79) P.C.J. GALLAGHER, Symposium of Measurement of Stacking fault Energy , Metal. Trans. , 1 , 2429 (1970)
- (80) R.W. SIEGEL, Phil. Mag. , 13 , 359 (1966)
- (81) K.P. CHIK, A. SEEGER, 11th Europ. Reg. Conf. on Electron Microscopy, PRAGUE, Publ. House Czechosl. Acad of Sc. vol. 1, p. 235 (1964)
- (82) J.I. TAKAMURA, " *Lattice Defects in Quenched Metals* ", ibid, p. 521 (1965)

- (83) J.J. JACKSON, *"Lattice Defects in Quenched Metals"*, Ibid p. 479 (1965)
- (84) T. MORI, M. MESHII, J.W. KAUFFMAN, J. Appl. Phys. , 33 , 2776 (1962)
- (85) J. DELAPLACE, J. HILLAIRET, C. MAIRY, Y. ADDA, Mem. Sc. Rev. Metal. , LXIII N°3, 282 (1966)
- (86) A.S. NOWICK, G.J. DIENES, Phys. Stat. Sol. , 24 , 461 (1967)
- (87) L.M. LEVINSON, F.R. NABARRO, Acta Met. , 15, 785 (1967)
- L.A. GIRIFALCO, Scripta Met. , 1 , 5 (1967)
- C.P. FLYNN, Phys. Rev. , 171 , 682 (1968)
- L.C. CHABILDAS, H.M. GILDER, Phys. Rev. , 5 , 2135 (1972)
- (88) G. MOYA, A. COUJOU, à paraître
- (89) M. GERL, Ecole d'Été sur la Précipitation et les Solutions solides, MONETIER (1968)
- (90) H. MEHRER, Jülich Conf. (vol. 2), p. 643 (1968)
- (91) P. STREDA, Jülich Conf. 2 (vol. 2), p. 667 (1968)
- (92) P. STREDA, Cryst. Lattice Defects, 1 , 229 (1970)
- (93) C.J. MEECHAN, J.A. BRINKMAN, Phys. Rev. , 103 , 1193 (1956)
- (94) J. NIHOULS, L. STALS, Phys. Stat. Sol. , 17 , 295 (1966)
- (95) W. SCHULE, A. SEEGER, D. SCHUMACHER, K. KING, Phys. Stat. Sol. , 2 , 1199 (1962)
- (96) C.P. FLYNN, Phys. Rev. , 133 , A 587 (1964)
- (97) J.A. SIGLER, D. KUHLMANN - WILSDORF, Phys. Stat. Sol. , 21 , 545 (1967)
- (98) P.F. GOBIN, Ecole d'Été sur la Précipitation et les Solutions Solides , MONETIER (1968)
- (99) J. BURKE , *"La cinétique des Changements de Phase dans les Métaux"*, Masson, PARIS (1968)
- (100) T. MORI, M. MESHII, 3th Europ. Reg. Conf. on Electron Microscopy, PRAGUE, ibid , vol. 1 , p. 237
- (101) M. KIRITANI, A. SATO, K. SAWAI, S. YOSHIDA, J. Phys. Soc. Japan, 23 , 3 (1968)
- (102) W. WESTDORP, H. KIMURA, R. MADDIN, Acta Met. , 12 , 495 (1964)
- (103) H. GEGEL, R. SPEISER, J.R. BEELER, *"Lattice Defects and their Interactions"*, Ed. R.R. HASIGUTI, Gordon and Breach Sc. Publ. , p. 293 (1967)
- (104) R.W. SIEGEL, R.W. BALLUFFI, L.E. THOMAS, Acta Met. , 16 , 7 (1968)
- (105) D. KUHLMANN - WILSDORF, *"Lattice Defects in Quenched Metals"*, ibid, p. 269
- (106) R.W. SIEGEL, K.C. JAIN, T. SCHOBBER, R.W. BALLUFFI, L.E. THOMAS, Crystal Lattice Defects, 1 , 31 (1969)
- (107) K.C. JAIN, R.W. SIEGEL, Phil. Mag. , 25 , 105 (1972)
- (108) G. MOYA, à publier
- (109) H.M. GILDER, D. LAZARUS, Phys. Rev. , 145, 505 (1966)
- (110) Y. QUERE, *"Défauts Ponctuels"*, ibid, p. 134
- (111) J.J. REGIDOR, Rev. de Metallurgia, 5 , 131 (1969)

- (112) H.M. LORETTO, Phil. Mag. , 12 , 125 (1965)
- (113) A.J. MORTON, Résultats non publiés signalés dans (38)
- (114) J. YAKOTA, J. WASHBURN, Phil. Mag , 16 , 459 (1967)

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

MARSEILLE LE JANVIER 1973

Le Président de l'Université

F. BOREL

